

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Научный журнал
Выходит 6 раз в год

Том 25, № 1, 2025

ISSN 1680-0613

УЧРЕДИТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»

Журнал основан в декабре 2000 г.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство ПИ № ФС77-28319 от 15 июня 2007 года

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.

Журнал принимает публикации и статьи по специальностям: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки), 1.4.4. Физическая химия (химические науки), 1.4.6. Электрохимия (химические науки), 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки), 1.4.9. Биоорганическая химия (химические науки), 1.4.10. Коллоидная химия (химические науки), 1.5.4. Биохимия (биологические науки), 1.5.6. Биотехнология (биологические науки), 1.5.6. Биотехнология (химические науки)

Индексируется:

Scopus, РИНЦ, RSCI, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

При перепечатке ссылка на «Сорбционные и хроматографические процессы» обязательна

Адрес редакции, издателя:
394018, Воронеж, Университетская пл., 1,
Воронежский государственный
университет
Тел. (473) 220-89-32.
E-mail: journal@chem.vsu.ru
<http://www.sorpchrom.vsu.ru>

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

В.Ф. Селеменев, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

А.К. Буряк, член-корреспондент РАН (ИФХЭ РАН, Москва)
О.Б. Рудаков, д-р хим.наук, проф. (ВГТУ, Воронеж)

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

О.В. Бобрешова, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
Е.В. Бутырская, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
В.И. Васильева, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
А.М. Долгоносков, д-р хим. наук, вед. науч. сотр. (ГЕОХИ РАН, Москва)
В.И. Дейнека, д-р хим.наук, проф. (НИУ «БелГУ», Белгород)
А.Н. Зяблов, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
Т.В. Елисеева, канд. хим.наук, доц. (Воронеж)
А.Т. Епринцев, д-р биол.наук, проф. (Воронеж)
В.А. Иванов, д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)
С.И. Карпов, д-р хим.наук, доц. (Воронеж)
Т.А. Кравченко, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
С.Н. Ланин, д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)
В.М. Мухин, д-р техн.наук, проф. (НПО «Неорганика», Электросталь)
Б.Ф. Мясоедов академик РАН, д-р хим.наук, проф. (ИФЭХ РАН, Москва)
П.Н. Нестеренко д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)
И.А. Платонов, д-р техн.наук, проф. (СГАУ, Самара)
Т.Н. Попова, д-р биол.наук, проф. (Воронеж)
SenGupta Arup, Ph.D., prof. (Lehigh University, Bethlehem, U.S.A)
С.М. Староверов, д-р хим.наук (МГУ, Москва)
Р.Х. Хамизов, член-корреспондент РАН (ГЕОХИ РАН, Москва)
В.Ю. Хохлов, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
Х.С. Шихалиев, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)
О.А. Шпигун, член-корреспондент РАН (МГУ, Москва)

Ответственные секретари:

И.В. Воронюк, канд. хим.наук, доц. (Воронеж)
Л.Н. Коломиец, канд. хим.наук (ИФЭХ РАН, Москва),

Материалы журнала доступны по лицензии Creative Commons
"Attribution" («Атрибуция») 4.0



©Воронежский государственный университет, 2025

SORPTION AND CHROMATOGRAPHY PROCESSES

Scientific journal
Published 6 times per year

Volume 25, No 1, 2025

ISSN 1680-0613

FOUNDER:

Voronezh State University

Journal was founded in December 2000

Journal has been registered by Federal Service for Supervision for Compliance with the Law in the Sphere of Mass Communications and Cultural Heritage Protection. Certificate PI № FS 77-28319 from 15 June 2007.

The journal is included in the List of Russian Peer-Reviewed Scientific Journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Russian Ministry of Education and Science that publishes dissertation abstracts submitted as partial fulfillment of the requirements for the degrees of Candidate and Doctor Sciences.

The journal accepts publications and articles on specialties: 1.4.1. Non-organic chemistry (chemical sciences), 1.4.2. Analytical Chemistry (Chemical sciences), 1.4.4. Physical Chemistry (Chemical Sciences), 1.4.6. Electrochemistry (Chemical sciences), 1.4.7. High Molecular Compounds (Chemical sciences), 1.4.9. Bioorganic Chemistry (Chemical sciences), 1.4.10. Colloidal Chemistry (chemical sciences), 1.5.4. Biochemistry (biological sciences), 1.5.6. Biotechnology (biological sciences), 1.5.6. Biotechnology (Chemical sciences)

Journal is indexed: Russian Scientific Index Citations, Scopus, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

Editorial Board Office, Publisher:
1, Universitetskaya pl., 394018,
Voronezh, Russian Federation
Phone number +7 (473) 220-89-32.

E-mail: journal@chem.vsu.ru
<http://www.sorpchrom.vsu.ru>

EDITOR-IN-CHIEF:

V.F. Selemenev, Prof., Dr.Sc. (Voronezh)

DEPUTY-EDITORS-IN-CHIEF:

A.K. Buryak, corresponding member of the RAS
(IPCE RAS, Moscow)

O.B. Rudakov, Dr.Sc., Prof. (VSTU, Voronezh)

EDITORIAL BOARD:

O.V. Bobreshova, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

E.V. Butyrskaya, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

V.I. Vasil'eva, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

A.M. Dolgonosov, Leading scientific researcher
(GEOKHI RAS, Moscow)

V.I. Deineka, Dr.Sc., Prof., (Belgorod State National
Research University, Belgorod)

A.N. Zyablov, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

T.V. Eliseeva, Ph.D. (Voronezh)

A.T. Eprintcev, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

V.A. Ivanov, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)

S.I. Karpov, Dr. Sc., Assoc. Prof. (Voronezh)

T.A. Kravchenko, Dr. Sc., Prof. (Voronezh)

S.N. Lanin, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)

V.M. Mukhin, Dr.Sc., Prof. (SPA «Neorganika», Electrosil')
(IPEC RAS, Moscow)

B.F. Myasoedov, Academician of the RAS, Dr.Sc., Prof.
(IPEC RAS, Moscow)

P.N. Nesterenko, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)

I.A. Platonov, Dr.Sc., Prof. (SSAU, Samara)

T.N. Popova, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

SenGupta Arup, Ph.D., prof. (Lehigh University,
Bethlehem, U.S.A)

S.M. Staroverov, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)

R.Kh. Khamizov, corresponding member of the RAS
(GEOKHI RAS, Moscow)

V.Yu. Khokhlov, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

Kh.S. Shikaliev, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

O.A. Shpigun, corresponding member of the RAS
(MSU, Moscow)

Responsible secretaries:

I.V. Voronyuk, Ph.D. (Voronezh)

L.N. Kolomietz, Ph.D. (IPCE RAS, Moscow)

When reprinting the materials, a
reference to the Sorptions i khromatograficheskie protsessy
must be cited

All the material of the journal are available under Creative Commons Attribution 4.0 license



© Voronezh State University, 2025

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

2025, Том 25, № 1



Выходит 6 раз в год

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Dolgonosov A.M. Hydrogen Bonding and Local Electrostatic Interactions in a Non-Empiric Analytical Model of Ion Hydration Shell	5-16	Dolgonosov A.M. Hydrogen Bonding and Local Electrostatic Interactions in a Non-Empiric Analytical Model of Ion Hydration Shell
Федосов П.А., Васильева С.И., Фролов В.Г., Сливкин А.И., Ворфоломеева Е.В., Беленова А.С., Кулакова А.А., Уразгалиев К.Ш. Разработка и валидация методики количественного определения таурина и аллантина в хитозановом геле методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	17-25	Fedosov P.A., Vasilyeva S.I., Frolov V.G., Slivkin A.I., Vorfolomeeva E.V., Belenova A.S., Kulakova A.A., Urazgaliyev K.S. Development and validation method for quantitative determination taurine and allantoin in chitosan gel by high performance liquid chromatography
Самонин В.В., Соловей В.Н., Подвязников М.Л., Самонина О.И. Влияние присутствия трансформаторного масла в силикагеле на сорбционные свойства	26-34	Samonin V.V., Solovei V.N., Podvyaznikov M.L., Samonina O.I. The effect of the presence of transformer oil in silica gel on sorption properties
Мирошин П.А., Ларенков А.А. Катионообменное кондиционирование элюата генератора $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ для получения растворов скандия-44 и синтеза радиофармпрепаратов на их основе	35-44	Miroshin P.A., Larenkov A.A. Cation exchange conditioning of the $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ generator eluate for the production of scandium-44 solutions and synthesis of radiopharmaceuticals based on them
Ильин В.А., Голота А.А., Петрова Ю.С., Лебедева Е.Л., Пестов А.В. Неудачина Л.К. Исследование сорбции гистидина сульфэтилированными аминокислотами	45-55	Ilin V.A., Golota A.A., Petrova Ju.S., Lebedeva E.L., Pestov A.V., Neudachina L.K. A study of histidine sorption by sulfoethylated aminopolymers with

полимерами с последующим определением методом лигандо-обменного капиллярного электрофореза

Первова М.Г., Саморукова М.А., Дворянкин Д.Ю., Первова И.Г., Салоутин В.И.

Исследование отходов деревообработки в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от полихлорбифенилов

Гора Н.В., Чернышёв Д.А., Беляева О.В.

Кинетика адсорбции ионов железа модифицированными углеродными сорбентами из водных растворов

Веляев Ю.О., Бородина А.В., Пименов К.А., Осокин А.Р.

Изучение различных методологических подходов к извлечению жирнокислотной фракции из сложной биологической матрицы и идентификация её состава с помощью хромато-масс-спектрометрии

Горбунова Ю.С., Белик А.В., Божко С.Н., Прокопенко А.С., Девятова Т.А.

Агроэкологические показатели поглотительной способности чернозема при разливе нефтепродуктов

Точиллов Д.М., Слепцова О.В., Користина Л.А.

Особенности синтеза полиакрилатных наносфер «ядро-оболочка» в присутствии полимерного ПАВ Pluronic P123

Ле В.М., Просеков А.Ю., Шарыкин О.В., Сухих А.С.

Определение содержания токофе-

subsequent determination by ligand exchange capillary electrophoresis method

56-65

Pervova M.G., Samorukova M.A., Dvoryankin D.Yu., Pervova I.G., Saloutin V.I.

Investigation of wastes wood processing as adsorbents for wastewater treatment from polychlorobiphen

66-72

Gora N.V., Belyaeva O.V., Chernyshyov D.A.

Study of the adsorption kinetics of iron ions by modified carbon sorbents

73-89

Velyaev Yu.O., Borodina A.V., Pimenov K.A., Osokin A.R.

The study of various methodological approaches to the extraction of fatty acid fraction from a complex biological matrix and the identification of its composition using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS)

90-100

Gorbunova J.S., Belik A.V., Bozhko S.N., Prokopenko A.S., Devyatova T.A.

Agroecological indicators of the absorption capacity of chernozem during an oil spill

101-110

Tochilov D.M., Sleptsova O.V., Korystina L.A.

Features of synthesis of polyacrylate nanospheres "core-shell" in the presence of polymer surfactant Pluronic P123

111-121

Le V.M., Prosekov A.Yu., Sharykin O.V., Sukhikh A.S.

Determination of the content of to-

ролов в режиме обращенно-фазовой хроматографии в растительных продуктах с высоким содержанием белка

Нифталиев С.И., Мокшина Н.Я., Игумнов М.С., Плотникова С.Е., Белоусов П.Е., Ким К.Б.
Исследование кинетики сорбции витамина В12 лантан-модифицированным бентонитом

122-130

copherols in the mode of reversed-phase chromatography in plant products with a high protein content

Niftaliev S.I., Mokshina N.Ya., Igumnov M.S., Plotnikova S.E., Belousov P.E., Kim K.B.
Investigation of the kinetics of vitamin B12 sorption by lanthanum-modified bentonite



Original article

Hydrogen Bonding and Local Electrostatic Interactions in a Non-Empiric Analytical Model of Ion Hydration Shell

Anatoly M. Dolgonosov[✉]

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, amdolgo@mail.ru[✉]

Abstract. As well-known, a confusion related to the volume of the ion hydration shell is more imaginary and artificial than real because the experimental hydration number determined for any ion generally depends upon the method of measurement. The currently existing theoretical models do not possess the required universality and do not allow one to do without empirical parameters. In the proposed study, being an attempt to prevent improper data, a new model of the hydration shell of the ion, based on its topological, electrostatic, and hydrophilic properties, is developed. A serious difficulty in developing a nonempirical modeling approach for describing the solvation phenomenon is to know how the dielectric permittivity depends on the distance from the central ion at the site of the hydration shell formation. In the author's recent papers, a useful non-empiric expression for the dielectric permittivity dependence on the distance was analytically derived. The hydration energy is described by taking into account not only the local dielectric permittivity, but also the type of interaction between ions and water molecules and the shape of the multilayer hydration shell. Geometric representation of the first hydration layer of a spherical ion in the form of Platonic solids is proposed. So, an icosahedron relates to "structure-making" ions, and a dodecahedron – to "structure-breaking" ones. It is shown, how the ion hydration number depends on the ionic radius, charge, and ability of the ion to hydrogen bonding. The calculations related to series of cations and anions are made.

Keywords: ion solvation; hydration number; hydration shell modeling; hydrogen bonds; local dielectric permittivity.

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state task.

For citation: Dolgonosov A.M. Hydrogen Bonding and Local Electrostatic Interactions in a Non-Empiric Analytical Model of Ion Hydration Shell. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(1): 5-16. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12788>

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12788

Водородное связывание и локальные электростатические взаимодействия в неэмпирической аналитической модели гидратной оболочки ионов

Анатолий Михайлович Долгоносов[✉]

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия, amdolgo@mail.ru[✉]

Аннотация. Как известно, путаница, связанная с объемом гидратной оболочки иона, является скорее мнимой и искусственной, чем реальной, поскольку экспериментальное число гидратации, определенное для любого иона, в общем случае зависит от метода измерения. Существующие в настоящее время теоретические модели не обладают необходимой универсальностью и не способны обойтись без эмпирических параметров. В предлагаемом исследовании, в качестве попытки предотвратить получение неправильных данных, разрабатывается новая модель гидратной оболочки иона, основанная на его топо-

логических, электростатических и гидрофильных свойствах. Серьезной трудностью в разработке неэмпирического подхода к моделированию для описания явления сольватации является знание того, как диэлектрическая проницаемость зависит от расстояния от центрального иона в месте образования гидратной оболочки. В недавних работах автора аналитически получено полезное неэмпирическое выражение для зависимости диэлектрической проницаемости от расстояния. Энергия гидратации описывается с учетом не только локальной диэлектрической проницаемости, но и типа взаимодействия между ионами и молекулами воды и формы многослойной гидратной оболочки. Предложено геометрическое представление первого гидратного слоя сферического иона в виде Платоновых тел. Так, икосаэдр относится к «структурообразующим» ионам, а додекаэдр – к «структуроразрушающим». Показано, как число гидратации иона зависит от ионного радиуса, заряда и способности иона к образованию водородных связей. Проведены расчеты, относящиеся к рядам катионов и анионов.

Ключевые слова: сольватация ионов; гидратное число, моделирование гидратной оболочки, водородные связи, локальная диэлектрическая проницаемость/

Благодарности: работа выполнена в рамках госзадания.

Для цитирования: Долгоносов А.М. Hydrogen Bonding and Local Electrostatic Interactions in a Non-Empiric Analytical Model of Ion Hydration Shell [Водородное связывание и локальные электростатические взаимодействия в неэмпирической аналитической модели гидратной оболочки ионов] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 1. С. 5-16. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2025.25/12788>

Introduction

The solvation phenomenon governs the properties of electrolyte solutions and this is of great interest in various fields, including thermodynamics, electrochemistry, chemical analysis, etc. In this regard, it is more than surprising that the most important parameter of aqueous solutions, the ion hydration number, still has no a reliable measurement method, as well as a consistent theoretical interpretation. This was vividly demonstrated by Hinton and Amis in 1971 [1]. In recent years, experimental methods have been greatly improved and calculation algorithms based on the formalism of molecular dynamics created, but the determination of the hydration number has not become any clearer [2-5].

A real breakthrough in establishing order in the description of the hydration phenomenon came from the work of Marcus [6]. He proposed an empirical model and a method enabling the calculation of the hydration number from the thermodynamic data for a large number of electrolyte solutions. However, the developed model is not free of disadvantages not only because of the complexity of calculations but also the need to use the fitting parameters. On the other hand, the available non-empirical models are usually limited to the case of electrostatic forces de-

scribed by assuming that the local permittivity remains constant, like in the bulk of aqueous medium [7]. In addition, without the consideration of hydrogen bonds, any description of aqueous solutions falls far from being completed.

From numerous studies of the hydration shell structure (see, for example, [8-10]), it follows that depending on the chemical nature of ions, the central hydrogen bonds may either create or destroy. This ability affects the structure and capacity of the ion hydration shell, which should also be considered in modeling.

Another difficulty in developing a non-empirical modeling approach for describing the solvation phenomenon is the need to know how the dielectric permittivity (DP) depends on the distance from the central ion at the site of the hydration shell formation. The local magnitude of DP is known to vary on the atomic scale from 1 to the bulk constant ϵ_b . This dependence can only be neglected at a sufficiently large distance from the charge (~ 1 nm) [16].

Considering ions of atomic sizes (~ 0.1 nm), we should take into account the variability of the local DP. The discreteness of the liquid assumes that the interaction energy of a molecule with an ion is averaged over the segment equal to the thickness of the monolayer. In the case of aqueous solutions, some

authors use the estimates of a discrete dependence specific for crystalline systems (containing one intermediate value between 1 and ε_b), ranging from 2 to 5 [11-13]. However, in an amorphous medium, the distribution of intermolecular distances is continuous, and such estimates turn out to be inaccurate. In the above-mentioned work [6], a continuous approximation is considered, but the use of fitting parameters reduces its significance. Other approximations of the continuous dependence are also not sufficiently universal [14-18]. In the author's recent paper [19], a useful non-empiric expression for the DP dependence on the distance was analytically derived:

$$\varepsilon = \varepsilon_b^{1-(r_0/r)^2}, r \geq r_0 \quad (1)$$

Nowadays, there are a number of articles using a semi-empirical approach to the energy description; they evaluate various patterns of ion-water clusters and choose some of them with a local or global minimum energy [20-22]. One of the positive features of those works is the suggestion of a dodecahedral structure of the first hydration shell of metal ions. The coordination number formed by hydrogen bonds for a molecule of such a shell is equal to 3. However, such approaches have a number of disadvantages affecting the results: (1) for the electrostatic field, the dependence of dielectric permittivity on the distance from an ion is not introduced; (2) hydrogen bonds are replaced by Coulomb forces; (3) such a replacement leads to inclusion of non-existent hydrogen bonds between the ion and water molecules.

The proposed study is devoted to the asymptotic description of the hydration shell of an ion by taking into account local electrostatics and the structure of hydrogen bonds without the use of empirical or fitting parameters.

Theory

Energy of hydration shell. The potential energy of an interaction between a point charge ez and a point-like dipole μ decreases as the inverse square of the distance:

$\frac{ez\mu}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_b}r^{-2}$ (ε_0 is the vacuum constant; for simplicity, here and below, the charge and potential values are taken by modulus). Therefore, concentric monomolecular layers filled by dipoles of the number proportional to the area $4\pi r^2$, have the equal energy of interaction with the ion. We refer to a hydration shell as a set of all hydration monomolecular layers (where clarification is not required, we leave the accepted terminology, e.g. "first hydration shell", etc.). Consequently, the potential energy of the hydration shell is proportional to its effective thickness l . Neglecting the weak interaction of the dipoles with each other, and suggesting the DP is constant, we can write:

$$W_0 = \int_R^{R+l} \frac{ze\mu}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_b r^2} \times 4\pi r^2 c dr \approx \frac{ze\mu c_b}{\varepsilon_0\varepsilon_b} \times l, \quad (2)$$

where c and c_b are the concentration of molecules in the spherical monolayer with the coordinate r and its average value for bulk, respectively; approximation $c \approx c_b$ is assumed; $R = r_I + r_0$ is the sum of the ion radius r_I and the molecule radius $r_0 = d/2$, where d is the diameter of the spherical molecule of the liquid (here, $d=2.7$ Å is the diameter of water molecule).

There exist such large ions for which the surface electrostatic potential is too low to hold the solvation shell. We denote as r_h the minimal radius of such non-solvated ions, having no solvation shell. Then,

$$l = r_h - r_I.$$

It follows from the definition of r_h , that the solvation shell forms only under the condition $r_I < r_h$.

Taking into account the variability of the local DP, the potential energy of the entire system of water layers around the ion can be expressed as an integral:

$$W = \frac{ze\mu}{\varepsilon_0} \int_R^{R+l} \frac{cd}{\varepsilon} dr \equiv \frac{\Delta L}{l} \cdot W_0, \quad (3)$$

where $R = r_I + r_0$. The integral term may be calculated analytically as a difference of functions:

$$\Delta L \equiv L(r_h + r_0) - L(r_I + r_0), L(x) \approx \varepsilon_b \int \frac{dx}{\varepsilon}.$$

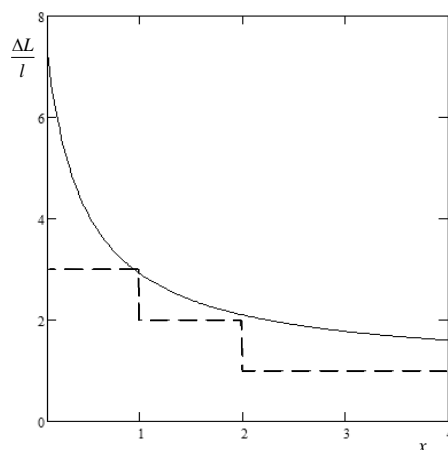


Fig. 1. Dependence of the coefficient in formula (3) on the coordinate of hydration shell. Upper boundary of the dependence, $I(x)$ (solid), and its approximation by the step function $I_a(x)$ (dashed)

Рис. 1. Зависимость коэффициента в формуле (3) от координаты гидратного слоя. Верхняя граница зависимости, (сплошная линия), и ее аппроксимация ступенчатой функцией (пунктир)

Substituting here Eq. (1), it is easy to calculate $L(x)$. The integral in Eq. (3) is the function of two variables:

$$\frac{\Delta L}{l} = f(R, l) \approx \frac{\varepsilon_b}{l} \int_R^{R+l} \frac{dr}{\varepsilon} \rightarrow \frac{\varepsilon_b}{d} \int_R^{R+d} \frac{dr}{\varepsilon} \approx f(R, d), \quad (4)$$

where the arrow indicates the transition to a fixed parameter - the monolayer thickness, $l = d$. Note that from the energy point of view, by neglecting the change in entropy, the concept of "ion radius" (r_I) might be defined as a value up to an integer number of diameters of medium molecules. For example, the second hydration layer can be represented as the first layer of an ion with the radius increased by d . In this regard, the quantity R acquires the simple meaning of radial coordinate.

It is convenient to introduce a variable x , whose integer values enumerate the number of filled hydration layers, and the corresponding function:

$I(x) = f(R, d)$, $x = d^{-1}(R - R_0)$, (5)
where $R_0 = \min R$ is the minimal distance between the centers of the ion and the molecule of the first hydration layer, which cannot amount less than the sum of the Bohr radius a_0 and the radius of the water molecule r_0 , i.e. $R_0 = a_0 + r_0$. Due to the minimum of R_0 , function $I(x)$ limits the area of coefficients from above $\frac{\Delta L}{l}$. The value of the

function for the first hydration layer up to its filling is equal to $I(0) = f(R_0, d) = 2.91$.

The discreteness of the molecular system of a hydrated ion is most clearly manifested in the first few layers. In the frame of the model approximation, the coefficient $\frac{\Delta L}{l}$ has the form of a step function of the layer number (Fig. 1):

$$I_a(x) = \begin{cases} 3, & 0 \leq x < 1 \\ 2, & 1 \leq x < 2 \\ 1, & x \geq 2 \end{cases} \quad (6)$$

Function (6) satisfies to the boundary conditions $I_a(x) \approx I(x)$ for $x = 0, 1, \infty$.

It follows from the above analysis that the interaction energy of the filled first hydration layer is approximately 1.5 times greater than the energy of the filled second layer and 3 times greater than the energy of the third and subsequent layers.

According to the study [23], in the case of singly charged ions, the hydration shell contains only the first layer. The proposed model assumed a constant DP value, which, as shown here, should be $1/3$ of ε_b , i.e. $\varepsilon = 27$ for aquatic environment at the normal temperature. This value was implicitly used in the cited article in accordance with the results of our previous work [24]. Thus, agreeing with the results of the article [23] on the parameters of the first hydration shell of the ion, the present study extends the action of

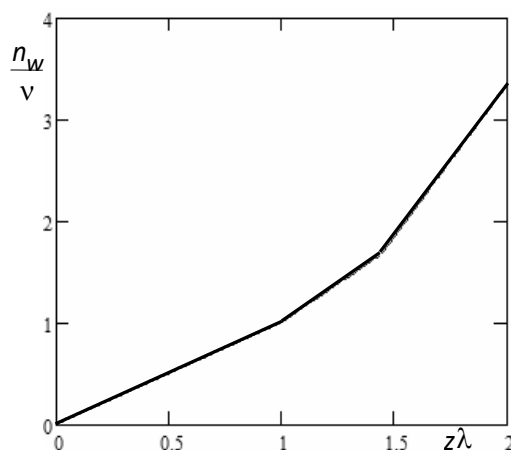


Fig. 2. Universal dependence (9) for the degree of population of the hydration shell $\frac{n_w}{v}$ on the ion parameters $z\lambda$.

Рис. 2. Универсальная зависимость (9) для степени заселенности гидратной оболочки $\frac{n_w}{v}$ от параметров иона $z\lambda$.

the model to the description of a multilayer hydration shell.

Filling degree of hydration shell. In the case of multiply charged ions, the first layer may overflow, and then it will be necessary to take into account the presence of the next layers.

In a monomolecular layer, the energy is related to the number of molecules, filling it, according to the Gibbs-Helmholtz thermodynamic equation $a_w dn = dW - TdS$, where a_w is the chemical potential. To estimate the maximum population of the shell, the entropy term should be omitted:

$$n^0 \equiv \frac{W}{a_w} = v_0 z \left(d^{-1} \int_R^{R+l} \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon} dr \right) \quad (7)$$

Entropy correction to the hydration number in the form of $\frac{5}{2} \frac{kTr_0^2}{e\mu} \varepsilon$ (k is the Boltzmann's constant) at temperature $T = 293K$ has order of 0.01ε .

Without specifying the expression for the chemical potential, we note that the coefficient v_0 introduced here has the meaning of the limiting population of the hydrate shell with the thickness $l = d$ of a singly charged ion ($z = 1$) at the absence of local dielectric inhomogeneity ($\frac{\varepsilon_b}{\varepsilon} = 1$), i.e. at $R \rightarrow \infty$. The term in parentheses in Eq. (7) within the framework of the model approximation is represented by a step function (6). For the

first hydration layer, taking into account the coefficient 3, we find:

$$n^0 = 3v_0 z d^{-1} (r_h - r_l) \quad (8a)$$

Obviously, when the inequality $n^0 \leq 3v_0$ is fulfilled, the entire hydration shell is placed in the first hydration layer. Otherwise, when the capacity of the first layer is filled up, other layers will be filled in the proportion corresponding to the ratio of the DEP values in the layers:

$$n^1 = 1.5(n^0 - 3v_0) \quad 0 < n^1 \leq 2v_0 \quad (8b)$$

$$n^2 = 2(n^1 - 2v_0) \quad n^2 > 0 \quad (8c)$$

Opening the recurrence relations (8), we find the total number of molecules of the hydration shell (hydration number) $n_w = n^0 + n^1 + n^2$:

$$n_w = \begin{cases} vz\lambda & , \quad 0 < z\lambda \leq 1 \\ \frac{v}{2}(3z\lambda - 1) & , \quad 1 < z\lambda \leq \frac{13}{9} \\ \frac{v}{3}(9z\lambda - 8) & , \quad z\lambda > \frac{13}{9} \end{cases} \quad (9)$$

where the designations $\lambda = d^{-1}(r_h - r_l)$, $v = 3v_0$ are introduced.

Fig. 2 demonstrates the graph of dependence of $\frac{n_w}{v}$ ratio on $z\lambda$ in accordance with expressions (9).

The parameters (v and r_h) of an ion hydration shell can be found in its geometric model. Note, since the energy of interaction between an ion and a water molecule de-

creases by an order of magnitude when passing from the first monolayer to the second one, the first layer geometry mainly determines the properties of the entire hydration shell.

Types of hydration shell structure. When an electric charge is placed in the aqueous phase, a hydration shell forms around it an isotropic structure. The obvious characteristics of the hydration shell around an ion include the size and charge of the ion, which determine the electrostatic interaction of the ion with the shell molecules. However, additional interaction is possible in water by the mechanism of hydrogen bond formation. Obviously, the difference between ions containing atoms of hydrogen, oxygen, and some other elements capable of participating in hydrogen bonds, and other ions, such as metal ions that do not have this ability, is reflected in the properties of the hydration shell.

We refer to “structure-making” ions that can form hydrogen bonds as W-ions (water-like), and “structure-breaking” ions that cannot form hydrogen bonds as M-ions (metal-like). The structure of the hydration layer with its almost spherical symmetry can be represented as a regular polyhedron with water molecules at its vertices. Determined by hydrogen bonds of water molecules, the coordination number (CN) of a molecule is equal to 4 for the structure of ice. In the aqueous phase, remaining the same on average (approximately 3.8 at the normal conditions [8]), and being an integer locally, the CN varies from 3 to 5. Due to the destruction of ice-like structures, the state with CN=4 is implemented in no more than 43% of cases – according to the percolation theory [25, 26]. It is easy to estimate for an aqueous phase that the three states of water molecules with CN 3, 4, or 5 are in approximate ratios of 2:2:1. The degree of binding of molecules in the hydration shell depends on the chemical type of the ion: CN 3 corresponds to type M, which destroys the network of hydrogen bonds, and CN 5 corresponds to type W, which creates new hydrogen bonds. We assume that there is no intermediate type of

ions, which do not disturb the quasicrystalline structure of water with CN 4. This assumption is confirmed by the existence of the phenomenon of salting out when water freezes.

Such the types refer to both cations and anions. Therefore, three classes can be differentiated for ionic compounds, i.e., MM, MW, and WW.

Capacity of the first layer of hydration shells. An ion of M-type, when placed in an aqueous medium, destroys the network of the nearest hydrogen bonds in the radial direction. Such a process is characterized by decreasing CN (formed by hydrogen bonds) of water molecules. The destruction of radial bonds that stabilize the ice-like structure, which is less dense than water in equilibrium with ice, leads to system instability accompanied by its transfer into a denser state. In the process of destruction of a regular configuration, which has identical mutually attracting bodies located at the vertices, the system tends to transfer into the nearest local minimum of potential energy, corresponding to the movement of bodies to the centers of the faces. The original polyhedron is transformed into a dual regular configuration with a higher density at a lower thermodynamic potential. Among Platonic solids, two pairs are presented by the mutually dual polyhedra, one is a cube and an octahedron, and the other – is a dodecahedron and an icosahedron. The second pair of polyhedra has the required variants of CN. Thus, depending on the degree of binding of water molecules by hydrogen bonds, the capacity of the first hydration shell is equal to the number of vertices of a regular dodecahedron with 20 vertices with CN 3 (the case of an ion of the M type), or of its dual regular icosahedron with 12 vertices with CN 5 (the case of an ion of the type W). Both configurations are stationary states of the ion hydrate shell. The difference in the potential of these states of water molecule can be estimated by the Boltzmann law, relating the population of a level to its potential and the temperature. The differ-

ence in levels for the aforementioned configurations is equal to $kT \left| \ln \frac{v_2}{v_1} \right| = kT \ln \frac{5}{3} \approx 0.5kT$, which is ten times less than the energy of intermolecular interaction in water.

Energetic relations of structural model. Thus, the potential of a water molecule from the dodecahedral configuration is slightly lower than one from the icosahedral configuration. Judging from the postulate of structural chemistry that all the actual energy of a figure is contained in its bonds, when the task is to equalize (in the first approximation) the potential energy per a molecule of hydration layer, it is required that 5 bonds of the icosahedron have the energy of 3 bonds of the dodecahedron. This scenario is possible because the energy of point dipoles in the field of electric charge is inversely proportional to the square of distance. Therefore, the configuration with CN 5 should have longer sides than the configuration with CN 3, namely, the squares of intermolecular distances should be related as 5 to 3.

In the process of disjunction of the neighboring molecules located in the dense medium of a concentrating field of an ion, the freedom of rotation of molecules to the energetically correct position appears. Therefore, in the case of longer bonds, the arrangement of water molecules is such that the hydrogen atom is located on the segment between neighboring oxygen atoms following the nature of hydrogen bonds. The center of the dipole of the water molecule is located near the boundary of the oxygen atom. Therefore, the average distance between the centers of freely rotating water dipoles is approximately equal to the distance between the oxygen nuclei minus the atomic radius of oxygen. The well-known uncertainty in the size of an atom in a molecule makes it necessary to consider the distance between dipoles approximately equal to the length of the hydrogen bond between the proton and the oxygen nucleus of neighboring molecules. It was shown previously [27, 28] that the energy of a hydrogen bond at the boundary of the re-

gion of its existence, as well as the interaction between a charge and a dipole, obeys the inverse-square distance law. Therefore, assuming the approximate equality of the potentials of the configuration variants of the first hydrated layer, we obtain the following ratio between the lengths of the edges:

$$\left(\frac{x}{y-0.96} \right)^2 = \chi \cong \frac{3}{5}, \quad (10)$$

where x and y are the edges (in Å) of the dodecahedron and icosahedron, respectively (in the denominator, the length of OH covalent bond, 0.96 Å, is subtracted).

In fact, as noted above, the potential energy of the hydrate layer molecule in the dodecahedron configuration is lower than that in the icosahedron. After correcting for the Boltzmann factor, we obtain an estimate for the relative difference in the potential energy of a water molecule in different configurations: $\delta \equiv \frac{\Delta E}{E} = \frac{kT}{E} \ln \frac{5}{3} \approx 0.085$, where the normal temperature and energy of one H-bond of water are introduced. Accordingly, in the second approximation, the value χ is corrected:

$$\chi = \frac{\frac{3}{2}E + \delta \cdot E}{\frac{5}{2}E} = \frac{3+2\delta}{5} = 0.634.$$

The corrected equation (10) has the form:

$$\left(\frac{x}{y-0.96} \right)^2 = 0.634 \quad (11)$$

Minimal radius of non-hydrated ion. The hydration shell undergoes transitions between dodecahedral and icosahedral structures, which involve the formation or breaking of hydrogen bonds. When the hydrogen bonds in the icosahedron are broken, a dodecahedron-shaped dual structure of the shell is formed. Figure 3 shows how this dodecahedron is achieved by repositioning water molecules from the vertices to the centers of the faces of the icosahedron.

Thus, there is a geometric condition for two possible configurations of the first hydration layer: the radius of the inscribed sphere for the icosahedron must be equal to the radius of the circumscribed sphere for the dodecahedron:

$$R'_s = r_s \equiv \kappa R_s \quad (12)$$

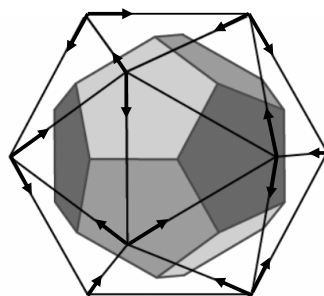


Fig. 3. Geometric model of the first hydration layer of an ion: regular icosahedron - for ions of type W, and regular dodecahedron inscribed in it - for ions of type M. Oxygen atoms are located at the vertices. The ends of the arrows indicate the arrangement of hydrogen atoms

Рис. 3. Геометрическая модель первого гидратного слоя иона: правильный икосаэдр - для ионов типа W, вписанный в него правильный додекаэдр - для ионов типа M. В вершинах расположены атомы кислорода. Концы стрелок обозначают вариант расположения атомов водорода

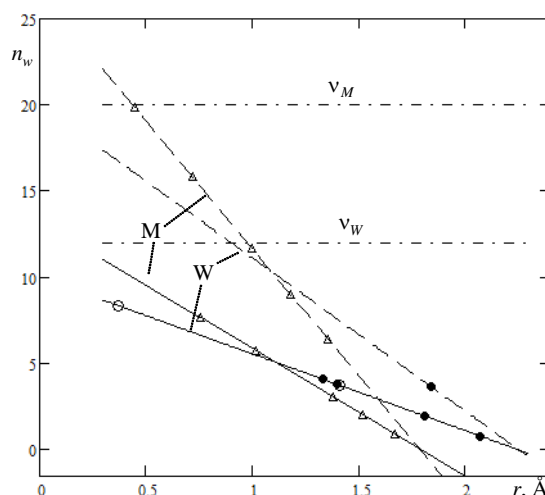


Fig. 4. Theoretical dependences (15) of hydration numbers on ionic radii for single charged (solid lines) and double charged (dashed lines) ions of two types: W – water-like; M - metal-like. Dots represent the values of the hydration number of ions, taken from Table 1: empty icons indicate cations, filled icons - anions.

Рис. 4. Теоретические зависимости (15) гидратных чисел от ионных радиусов для однозарядных (сплошные линии) и двухзарядных (штриховые линии) ионов двух типов: W – водоподобных; M – металлоподобных. Точками представлены значения гидратного числа ионов, взятые из таблицы 1: пустыми значками обозначены катионы, закрашенными - анионы

Here, the following designations are introduced: $\kappa \equiv \frac{r_s}{R_s} = \frac{r'_s}{R'_s} = 0.795$; r_s, R_s are the radii of inscribed and circumscribed spheres of the icosahedron ($R_s = 0.9510y$; $r_s = 0.7557y$); r'_s, R'_s are the radii of inscribed and circumscribed spheres of the dodecahedron ($R'_s = 1.401x$; $r'_s = 1.114x$). Accordingly to Eq. (12) we obtain: $x = 0.5394y$. Substitution of this relation into Eq. (11), allows for determining the sides of the polyhedra:

$$y = \frac{0.96\sqrt{x}}{\sqrt{x}-0.5394} = 2.98\text{\AA}, x = 1.60\text{\AA}.$$

Note that, in full accordance with the assumption about the nature of the bond in the icosahedron, its edge is equal to the distance between the oxygen atoms in the water dimer. The distance $x=1.60\text{\AA}$ between oxygens in the dodecahedron is related to a strongly compressed state. However, x significantly exceeds the length of the peroxide

Table 1. Theoretical values of the hydration numbers of ions obtained by substituting parameters (14) into formulas (9)

Таблица 1. Теоретические значения чисел гидратации ионов, полученные путем подстановки параметров (14) в формулу (9)

Ion	Type	Charge/e	Radius/Å [30, 31]	$z\lambda$	Hydration number		
					theory (9),(14)	[6]/[29]	[23]
H ⁺	W	1	0.37	0.692	8.3	2.7*/12	8
Li ⁺	M	1	0.76	0.38	7.6	5.2	8
Na ⁺	M	1	1.02	0.285	5.7	3.5	6
NH ₄ ⁺	W	1	1.40	0.308	3.7	2.4	4
K ⁺	M	1	1.38	0.15	3.0	2.6	3
Rb ⁺	M	1	1.52	0.1	2.0	2.4	2
Cs ⁺	M	1	1.67	0.044	0.89	2.1	0
Be ²⁺	M	2	0.45	0.99	19.8	16.0/18.0	-
Mg ²⁺	M	2	0.72	0.79	15.8	10.0	-
Ca ²⁺	M	2	1.00	0.585	11.7	7.2	-
Sr ²⁺	M	2	1.18	0.45	9.0	6.4	-
Ba ²⁺	M	2	1.36	0.32	6.4	5.3	-
Al ³⁺	M	3	0.54	1.39	31.7	20.4	-
OH ⁻	W	1	1.40	0.317	3.8	2.7	-
F ⁻	W	1	1.33	0.342	4.1	2.7	-
Cl ⁻	W	1	1.81	0.167	2.0	2.0	-
HS ⁻	W	1	2.07	0.067	0.80	1.7	-
S ²⁻	W	2	1.84	0.3	3.6	3.9	-
P ³⁻	M	3	2.12	-0.37	0	-	-

*H₃O⁺

covalent bond (1.47 Å). The estimates obtained are in qualitative agreement with the results of Mancinelli et al. [10].

The maximum radius of a spherical ion that can be placed in the polyhedron, which simulates the first hydration layer, is equal to the radius of the inscribed sphere. The ion of this size is devoid of hydration water due to a lack of space. Therefore, the minimum size of unhydrated ion (r_h), which serves as the parameter of Eq. (9), is equal to the radius of the inscribed sphere. Radii of inscribed spheres of the polyhedra are: $r_h(M) = r_s' = 1.79\text{Å}$, $r_h(W) = r_s = 2.25\text{Å}$, i.e.

$$\frac{r_h}{d} = \begin{cases} 0.663, "M" \\ 0.833, "W" \end{cases} \quad (13)$$

Results and discussion

Substitution of the following parameters of the considered configurations

$$\begin{aligned} v_M &= 20, \lambda_M = 0.663 - \frac{r_l}{d}; \\ v_W &= 12, \lambda_W = 0.833 - \frac{r_l}{d} \end{aligned} \quad (14)$$

(respectively, dodecahedral and icosahedral) into expressions (9) leads to expressions for the variants of populations of the hydration shell. In the important case $0 < z\lambda \leq 1$, we have:

$$n_w = \begin{cases} 20z \left(0.663 - \frac{r_l}{d} \right), "M" \\ 12z \left(0.833 - \frac{r_l}{d} \right), "W" \end{cases} \quad (15)$$

Obviously, $n_w = 0$ at $\lambda \leq 0$. Plots of the functions (15) are presented in Figure 4.

Fig. 4. Theoretical dependences (15) of hydration numbers on ionic radii for single charged (solid lines) and double charged (dashed lines) ions of two types: W – water-like; M – metal-like. Dots represent the values of the hydration number of ions, taken from Table 1: empty icons indicate cations, filled icons – anions.

According to the graph, the filling of the first hydration layer for a single charged ion of type M does not exceed half of the capacity. Therefore, the hydrate molecules will

not be subject to deformation, because the distance between neighboring molecules will be established at least $\sqrt{3}x = 2.77\text{\AA}$. For multiply charged ions of type M, saturation of the first hydration layer is possible. In this case, the attraction energy of hydrate molecules greatly increases and becomes comparable to the energy of a weak covalent bond. This ensures their compressed state, in which the distance between neighboring molecules decreases to 1.6\AA .

Thus, formulas (9) and (14) contain the result of the approach under development. In Table 1, the theoretical values of the hydration numbers of some ions are compared with the literature data obtained from the analysis of experimental studies [6, 23, 29]. For instance, the data of the study [23] were obtained from the ion exchange constants in the ion chromatography experiment. It should be underlined that our calculations correspond to extrapolation of the hydration number to a temperature of 0 K and does not take into account the contribution of entropy, which at normal conditions reduces the result by about $0.01\varepsilon = 0.3 \div 0.8$.

Almost all the ions presented in the table obey the condition $z\lambda \leq 1$. For beryllium, equality is achieved ($z\lambda = 1$). Only for aluminum we have $z\lambda = 1.39 > 1$ and, according to the model, it has the first hydration layer filled up, and the second layer approaches the complete filling. Smith et al. [9] studied the effect of anions on the structure of the surrounding water. They proved that halides and hydroxyl ion do not destroy the structure of water and can be classified as W-type entities. Schulz and Hartke [20] applied CN=3 to water molecules surrounding alkali metal ions, confirming our conclusion that such ions are M-type. Regarding lithium

and calcium ions, Gonzalez et al. [21] obtained the hydration numbers of 4 and 8, respectively; however, a similar work [22] resulted in 10 for the water cluster of the lithium-ion.

Conclusions

The proposed model of the ion hydration shell is based on the description of the network of hydrogen bonds and features of the electrostatic field on the atomic scale. It is shown that the first hydration shell makes the main contribution to the hydration energy. We have shown that the properties of the hydration shell are mainly determined by its geometry, which is represented by Platonic bodies such as dodecahedron and icosahedron. Depending on the ability of ions to form hydrogen bonds, the variants of the structure of the first hydrate shell are defined as metal-like and water-like. The threshold values of radii of the ions for which there is no hydration are found. The capacity values of hydration monolayers are determined. Expressions are derived for the hydration number of ions of different sizes, charges, and different abilities to form hydrogen bonds. The estimates made for the hydration number of various cations and anions successfully correspond to the experimental values within the limits of the discrepancy in their interpretation.

The present theory has been developed for simple spherical ions; however, it can be further improved to describe more complex cases of irregularly shaped ions.

Conflict of interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work presented in this paper.

References

1. Hinton J.F., Amis E.S. Solvation numbers of ions, *Chem Rev.* 1971; 71: 627. <https://doi.org/10.1021/cr60274a003>

2. Zhou J., Lu X., Wang Y., Shi J. Molecular dynamics study on ionic hydration, *Fluid Phase Equilibria.* 2002; 257: 194-197. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00694-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00694-X)



3. Marcus Y. Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking, *Chem Rev.* 2009; 109: 1346. <https://doi.org/10.1021/cr8003828>
4. Chen H., Ruckenstein E., Hydration Ions: From Individual Ions to Ion Pairs to Ion Clusters, *J Phys Chem B.* 2015; 119: 12671. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.5b06837>
5. Liu Ch., Min F., Liu L., Chen J. Hydration properties of alkali and alkaline earth metal ions in aqueous solution: A molecular dynamics study, *Chem Phys Let.* 2019; 727: 31. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.04.045>
6. Marcus Y. A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes. *Biophys Chem.* 1994; 51: 111.
7. Baldanov M.M., Mokhosoev M.V., Tanganov B.B. Non-empirical calculation of solvation numbers of ions in solutions, *Doklady AN SSSR.* 1989; 308: 106. (In Russ.)
8. Suresh S.J., Satish A.V., Choudhary A. Influence of electric field on the hydrogen bond network of water, *J Chem Phys.* 2006; 124: 074506. <https://doi.org/10.1063/1.2162888>
9. Smith J.D., Saykally R.J., Geissler P.L. The effects of dissolved halide anions on hydrogen bonding in liquid water, *J Am Chem Soc.* 2007; 129: 13847. <https://doi.org/10.1021/ja071933z>
10. Mancinelli R., Botti A., Bruni F., Ricci M.A., Soper A.K. Perturbation of water structure due to monovalent ions in solution, *Phys Chem Chem Phys.* 2007; 9: 2959. <https://doi.org/10.1039/B701855J>
11. Hasted J.B., Ritson D.M., Collie C.H. Dielectric Properties of Aqueous Ionic Solutions. Parts I and II, *J Chem Phys.* 1948; 16: 1.
12. Hasted J.B., Aqueous Dielectrics, Chapman and Hall, London, 1973 302 p.
13. Robinson R.A., Stokes R.H., Electrolyte Solutions, Butterworths Sci. Publ., London, 1959. 590 p.
14. Mehler E.L., Eichele G. Electrostatic effects in water-accessible regions of proteins, *Biochemistry.* 1984; 23: 3887. <https://doi.org/10.1021/bi00312a015>
15. Hingerty B.E., Ritchie R.H., Ferrell T.L., Turner J.E. Dielectric effects in biopolymers: The theory of ionic saturation revised, *Biopolymers.* 1985; 24: 427. <https://doi.org/10.1002/bip.360240302>
16. Mallik B., Masunov A. Th. Lazaridis, Distance and exposure dependent effective dielectric function, *J Comp Chem.* 2002; 23: 1090. <https://doi.org/10.1002/jcc.10104>
17. Haberthür U., Majeux N., Werner Ph., Caflisch A. Efficient evaluation of the effective dielectric function of a macromolecule in aqueous solution, *J Comp Chem.* 2003; 24: 1936. <https://doi.org/10.1002/jcc.10317>
18. Liu J-L., Eisenberg B. Molecular mean-field theory of ionic solutions: A Poisson-Nernst-Planck-Bikerman model, *Entropy.* 2020; 22: 1099. <https://doi.org/10.3390/e22050550>
19. Dolgonosov A.M. Expression for effective dielectric permittivity of polar liquid at molecular scale, *Theor Chem Acc.* 2022; 141; 47. <https://doi.org/10.1007/s00214-022-02909-2>
20. Schulz F., Hartke B. Dodecahedral Clathrate Structures and Magic Numbers in Alkali Cation Microhydration Clusters, *ChemPhysChem*, 2002, 3: 98.
21. Gonzalez B.S., Hernandez-Rojas J., Wales D.J., Global minima and energetics of $\text{Li}+(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters for $n < 20$, *Chemical Physics Letters.* 2005; 412: 23.
22. Llanio-Trujillo J.L., Marques J.M.C., Pereira F.B. New insights on lithium-cation microsolvation by solvents forming hydrogen-bonds: Water versus methanol, *Computational and Theoretical Chemistry.* 2013; 1021: 124.
23. Dolgonosov A.M. Problems of the Theory of Ion Exchange II: Selectivity of Ion Exchangers, *Russ J Phys Chem.* 2022; 96: 2515. <https://doi.org/10.1134/S0036024422110085>
24. Dolgonosov A.M. Problems of the theory of ion exchange I: Describing forces of ion exchange in classical systems, *Russ J*



Phys Chem. 2022; 96: 2252. <https://doi.org/10.1134/S0036024422100089>

25. Frisch H.L., Sonnenblick E., Vysotsky V.A., Hammersley J.M. Critical Percolation Probabilities (Site Problem), *Phys. Rev.* 1961; 124: 1021. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.1021>

26. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory: Taylor & Francis, London, 1992. 181 p. <https://doi.org/10.1201/9781315274386>

27. Dolgonosov A.M. Understanding hydrogen bonding in terms of the theory of generalized charges. *J Struct Chem.* 2019; 60: 1693. <https://doi.org/10.1134/S0022476619110015>

28. Dolgonosov A.M. A model of hydrogen bond formation between the molecules in vapor and liquid. *J Struct Chem.* 2020; 61: 1045. <https://doi.org/10.1134/S0022476620070069>

29. Marcus Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K, *J Chem Soc Faraday Trans.* 1991; 87: 2995. <https://doi.org/10.1039/FT9918702995>

30. CRC Handbook of Chemistry and Physics (95th ed.), Ed. by WM Hayes (2014) CRC Press.

31. Sidey V. On the effective ionic radii for ammonium, *Acta Cryst B.* 2016; 72: 626. <https://doi.org/10.1107/S2052520616008064>

Информация об авторах / Information about the authors

А.М. Долгоносов – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных методов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

A.M. Dolgonosov – Dr. sci. (chem), Leading scientific fellow, Laboratory of Sorption Methods, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russian Federation, email: amdolgo@mail.ru

Статья поступила в редакцию 20.01.2025; одобрена после рецензирования 05.02.2025; принята к публикации 19.02.2025.

The article was submitted 20.01.2025; approved after reviewing 05.02.2025; accepted for publication 19.02.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 615.075

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12789

Разработка и валидация методики количественного определения таурина и аллантаина в хитозановом геле методом высокoeffективной жидкостной хроматографии

**Павел Александрович Федосов^{1✉}, Светлана Ильинична Васильева²,
Владислав Геннадиевич Фролов³, Алексей Иванович Сливкин²,
Елена Викторовна Ворфоломеева⁴, Алёна Сергеевна Беленова²,
Анна Августовна Кулакова⁵, Кенжебек Шеркешбаевич Уразгалиев⁶**

¹ООО «АстраЗенека Фармасьютикалз», Москва, Россия, Fedosov91@gmail.com✉

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

³Карлов университет, Градец-Кралове, Чешская республика

⁴Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской федерации, Воронеж, Россия

⁶Западно-казахстанский медицинский университет имени Марата Оспанова, Актобе, Республика Казахстан

Аннотация. Предметом статьи являются исследования по разработке и валидации методики количественного определения таурина и аллантаина при совместном присутствии в хитозановом геле, методом высокoeffективной жидкостной хроматографии.

Цель работы заключалась в разработке и валидации методики количественного определения таурина и аллантаина в геле на основе хитозана методом ВЭЖХ с учетом пробоподготовки.

Количественное определение компонентов геля было разработано с учетом индивидуальной пробоподготовки для каждого из действующих веществ и включает в себя изготовление двух подвижных фаз для определения таурина и аллантаина соответственно. Методика валидировалась по следующим показателям: специфичность, линейность, правильность и прецизионность. Специфичность подтверждалась отсутствием у растворителя для пробоподготовки пиков, имеющих время удерживания таурина и аллантаина. Линейность подтверждалась для аналитической области таурина и аллантаина, после построения калибровочного графика и нахождения коэффициента корреляции.

Правильность и прецизионность. Для установления правильности проанализированы девять образцов на трех уровнях концентраций для каждой пробоподготовки. Точность методики определяли по показателю открываемости и значению фактора отклика. Результаты работы: Установлена специфичность методики. Линейность подтверждена после установления коэффициента корреляции (r) для таурина 0.9994, для аллантаина 0.9995. Правильность и прецизионность подтверждались наличием фактора отклика в диапазоне $99 < R < 101\%$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что по данной методике гарантированы достоверные и воспроизводимые результаты.

Таким образом, предлагаемая методика может быть использована, для оценки количественного содержания таурина и аллантаина в комбинированных лекарственных средствах, относящихся к упруго-вязко-пластичным лекарственным формам, аналогичных гелю с таурином и аллантаином на основе хитозана. Разработанная методика предоставляет воспроизводимые и точные результаты, что позволяет ее использовать для определения количественного содержания таурина и аллантаина на стадиях производства и стандартизации геля.

Ключевые слова: валидация, таурин, аллантаин, хитозан, ВЭЖХ.

Для цитирования: Федосов П.А., Васильева С.И., Фролов В.Г., Сливкин А.И., Ворфоломеева Е.В., Беленова А.С., Кулакова А.А., Уразгалиев К.Ш. Разработка и валидация методики количественного

определения таурина и аллантина в хитозановом геле методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 1. С. 17-25.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12789>

Original article

Development and validation method for quantitative determination taurine and allantoin in chitosan gel by high performance liquid chromatography

Pavel A. Fedosov^{1✉}, Svetlana I. Vasilyeva², Vladislav G. Frolov³, Alexey I. Slivkin², Elena V. Vorfolomeeva⁴, Aliona S. Belenova², Anna A. Kulakova⁵, Kenzhebek Sh. Urazgaliyev⁶

¹AstraZeneca Pharmaceuticals LLC, Moscow, Russian Federation, minilana@mail.ru✉

²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

³Charles university, Hradec Kralove, Czech Republic

⁴Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russian Federation

⁵Voronezh Institute of the Ministry of internal Affairs Russian Federation, Voronezh, Russian Federation

⁶West Kazakhstan Medical University named after Marat Ospanov, Aktobe, Kazakhstan

Abstract. The subject of the article is the development and validation of a technique for the quantitative determination of taurine and allantoin in the combined presence of chitazan gel, by high-performance liquid chromatography with UV detection. The aim of the work was to develop and validate a technique for the quantitative determination of taurine and allantoin in a chitosan-based gel by HPLC, taking into account sample preparation. The quantitative determination of the gel components was developed taking into account individual sample preparation for each of the active substances and includes the manufacture of two mobile phases for the determination of taurine and allantoin, respectively. The methodology was validated according to the following indicators: specificity, linearity, correctness and precision. The specificity was confirmed by the absence of peaks with retention time of taurine and allantoin in the solvent for sample preparation.

Linearity was confirmed for the analytical region of taurine and allantoin, after constructing a calibration graph and finding the correlation coefficient. Accuracy and precision. To establish the correctness, nine samples were analyzed at three concentration levels for each sample preparation. The accuracy of the technique was determined by the openability index and the value of the response factor. Results of the work: The specificity of the methodology has been established. Linearity was confirmed after establishing the correlation coefficient (r) for taurine 0.9994, for allantoin 0.9995. Correctness and precision were confirmed by the presence of a response factor in the range of $99 < R < 101\%$. The data obtained indicate that the technique provides reliable and reproducible results.

Thus, the technique can be used to assess the quantitative content of taurine and allantoin in combined medicines related to elastic-visco-plastic dosage forms similar to a gel with taurine and allantoin based on chitosan. The developed method provides reproducible and accurate results, which allows it to be used to determine the quantitative content of taurine and allantoin at the stages of gel production, and to assess the quality of the gel.

Keywords: validation, taurine, allantoin, chitosan, HPLC.

For citation: Fedosov P.A., Vasilyeva S.I., Frolov V.G., Slivkin A.I., Vorfolomeeva E.V., Belenova A.S., Kulakova A.A., Urazgaliyev K.S. Development and validation method for quantitative determination taurine and allantoin in chitosan gel by high performance liquid chromatography. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(1): 17-25. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12789>

Введение

В Воронежском государственном университете, на кафедре фармацевтической химии и фармацевтической технологии был разработан ранозаживляющий хитозановый гель с таурином и аллантином (ХТА) [1-3]. Одним из важных парамет-

ров качества является количественное содержание активного действующего вещества. В случае разработки лекарственного средства комбинированного состава, данный параметр качества, можно отнести уже к критическим. В предыдущей работе обоснован выбор компонентов и их совместимость для разработки геля с хи-

тозаном, таурином и аллантоином с использованием ИК-спектроскопии [3]. Согласно данных ИК - спектрам хитозана, таурина, аллантоина и их комбинации установлено, что характеристические полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям амидной группы в молекуле аллантоина, сульфогруппы в молекуле таурина, аминогруппы в молекуле хитозана присутствуют в их смеси; установлено, что не наблюдается новых полос поглощения в комбинации, что свидетельствует об отсутствии ковалентного связывания молекул таурина, аллантоина с макромолекулами хитозана. Незначительные смещения характеристических полос поглощения в смеси ХТА в сравнении с исследуемыми веществами, указывают на образование легко разрушаемых комплексов таурин-аллантоин-хитозан, с участием молекул воды [5].

Количественное определение таурина (2-аминоэтансульфоновая кислота) осуществляется методом формольного титрования [2]. Аллантоин (2,5-диоксо-4-имидазолидинил) определяют методом потенциометрического титрования [1]. Мониторинг данных литературного обзора показывает возможность применения для количественного определения субстанции таурина и аллантоина, а также различных лекарственных средств с ними, следующих методов: ИК-спектроскопии, формольного титрования, СФ

и ВЭЖХ, где одним из основных и часто встречаемых является метод ВЭЖХ [2; 4-10].

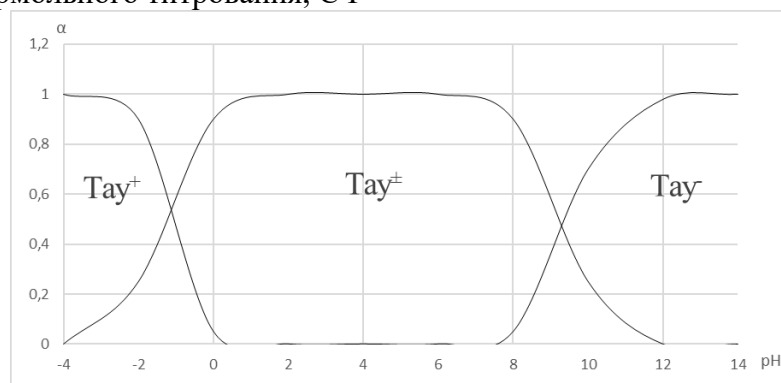
Имеющиеся методики не подходили для количественного определения аллантоина и таурина при их совместном присутствии в хитозановом геле, так как действующие вещества, оказывают перекрестное определение [6;8].

Цель исследования – разработать и валидировать методики количественного определения аллантоина и таурина в хитозановом геле методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

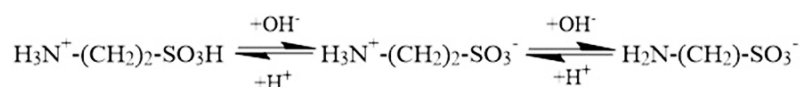
Экспериментальная часть

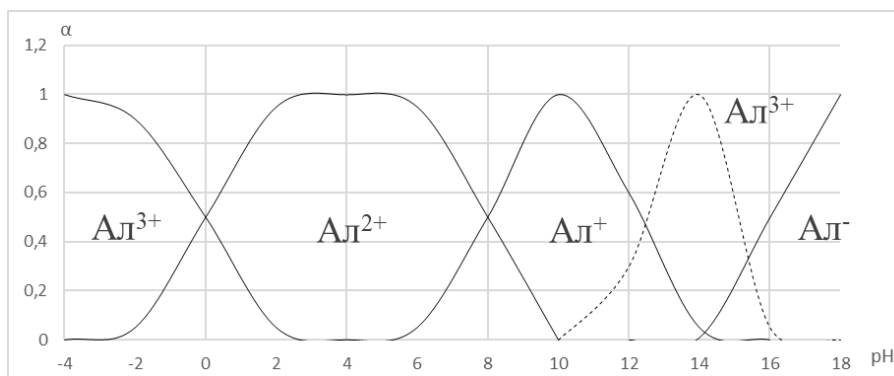
Объектом исследования явился образец геля ХТА приготовленный из субстанций: таурина (ЗАО «Вектон», Россия), аллантоина (AcrosOrganics, Бельгия), хитозана (Sigma-Aldrich, Япония). Для приготовления подвижных фаз использовали воду для хроматографии, ацетонитрил для хроматографии, ацетат натрия (х.ч.), гидрофосфат аммония (х.ч.); для дериватизации таурина – тетраборат натрия (х.ч.), 2,4-динитрохлорбензол.

Анализ проводился с двумя вариантами пробоподготовки для таурина и аллантоина соответственно. При этом учитывали ионные формы таурина и аллантоина в зависимости от pH [11].

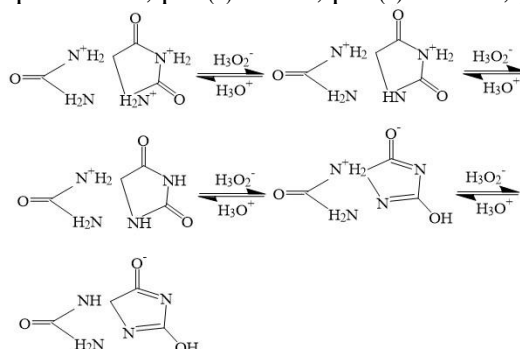


Таурин: $pK_{a(1)} = -1.49$; $pK_{a(2)} = 9.34$





Аллантоин $pK_a = 0.00$; $pK_{a(1)} = 7.95$; $pK_{a(2)} = 12.41$; $pK_{a(3)} = 15.44$



Расчет ионных форм в зависимости от pH проводили в программе Marvin Sketch. Растворы, применяемые для пробоподготовки таурина и аллантаина, готовили следующим образом: подвижная фаза А: 30 мкмоль/дм³ раствора ацетата натрия с pH 6.0. В мерную колбу на 1 дм³ помещали 2.46±0.01г CH₃COONa·3H₂O, приливали 0.9 дм³ воды и растворяли соль, доводили объем в колбе до метки водой и перемешивали. Значения pH 6.0 устанавливали потенциометрическим методом, используя растворы 5% триэтиламина или 10%-ной ледяной уксусной кислотой. После установления pH доводили раствор до метки. Подвижная фаза В: ацетонитрил – вода (2: 1). 0.1 дм³ ацетонитрила смешивали с 50 см³ воды для хроматографии. Боратный буферный раствор с pH 9.0: 0.62 г тетрабората натрия помещали в мерную колбу на 0.1 дм³, доводили pH до 9.0 используя 1М раствор NaOH. 0.1% раствор 2,4-динитрохлорбензола: 10 мг 2,4-динитрохлорбензола растворяли в 10 см³ подвижной фазы В.

Для аллантаина подвижная фаза готовилась по следующей схеме: подвижная

фаза С: в мерную колбу на 1 дм³ помещали 6.61±0.01 г (NH₄)₂HPO₄, приливали 0.3 дм³ воды и растворяли соль, доводили водой объем до метки. Значения pH 7.78 устанавливали потенциометрически. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещали 0.9 дм³ полученного раствора, прибавляли 0.1 дм³ ацетонитрила и тщательно перемешивали. Полученную подвижную фазу фильтровали через фильтр с диаметром пор 0.45 мкм и дегазировали.

Эксперимент проводился с использованием следующего оборудования: жидкостной хроматограф «Стайер» (Аквилон, Россия) с колонкой Luna C18 размером 4.6x250 мм, заполненной частицами силикагеля размером 5 мкм; весы аналитические, лабораторные CAS CAUW 120; мерная посуда класса А.

Пробоподготовка для количественного анализа таурина в геле ХТА. Раствор испытуемого образца: гель ХТА массой 250 мг добавляли в мерную колбу на 10 см³, растворяли в подвижной фазе А и полученный раствор (0.1 см³) переносили в эппендорф вместимостью 1.5 см³, добав-

ляли 0.1 см³ боратного буферного раствора и 0.1 см³ 0.1% раствора 2,4-динитрохлорбензола, и помещали на водяную баню с температурой 90°C на 90 мин. После охлаждения, вводили 0.05 см³ 10% раствора уксусной кислоты и доводили раствор до 1.0 см³ водой для хроматографии с последующим фильтрованием через бумажный складчатый фильтр. Полученные пробы перемешивали и вводили в хроматограф.

Раствор стандартного образца: 10.0 мг стандарта таурина помещали в мерную колбу на 10 см³, и далее по методике пробоподготовки раствора испытуемого образца. Полученные пробы перемешивали и вводили в хроматограф.

Пробоподготовка для количественного анализа аллантаина в геле ХТА. Раствор испытуемого образца: гель ХТА массой 1000 мг добавляли в колбу на 10 см³, растворяли в 5.0 см³ подвижной фазы С в течение 5 минут, затем доводили до метки раствором подвижной фазы. Полученные пробы подвергали фильтрации через бумажный фильтр и вводили в хроматограф.

Раствор стандартного образца: в колбу объемом 100 см³ помещали 50.0±0.5 мг аллантаина, добавляли 50 см³ подвижной фазы С, растворяли и доводили объем до метки (концентрация аллантаина 0.500±0.0005 мг/см³).

Параметры хроматографирования для количественного определения таурина в геле ХТА. Неподвижная фаза: хроматографическая колонка Luna C₁₈, 100А, 5 мкм 4.6х250 мм или аналогичная. Скорость потока подвижной фазы – 1 см³/мин. Объем петли – 0.02 см³, температура колонки 30°C, λ – 360 нм. Объем вводимой пробы – 0.02 см³, время анализа – 45 мин.

Параметры хроматографирования для количественного определения аллантаина в геле на основе хитозана с таурином и аллантаином. Неподвижная фаза: хроматографическая колонка Luna C₁₈, 100А, или аналогичная. Скорость потока подвижной фазы – 1 см³/мин. Объем

петли – 0.02 см³, температура колонки 30°C. Объем вводимой пробы – 0.02 см³. Длина волны – 218 нм.

Обсуждение результатов

Для валидации аналитической методики количественного определения таурина и аллантаина в геле ХТА методом ВЭЖХ необходимо было определить согласно руководству ICHQ2A и в соответствии с требованиями ОФС.1.1.0012.15 такие валидационные характеристики, как специфичность, линейность, правильность, диапазон, прецизионность.

Специфичность. На хроматограмме растворителя отсутствуют пики, имеющие время удерживания таурина и аллантаина (рис. 1-2).

Аналитическая область. Аналитическая область методики количественного определения должна быть в интервале от 80 до 120% от значения определяемой аналитической характеристики. Готовились растворы, с концентрациями от 0.4 до 0.6 мг/см³ (аллантаин) и от 0.08 до 0.12 мг/см³ (таурин). Наблюдалась зависимость площади пика от концентрации. Данные представлены в таблице 1 для таурина и в таблице 2 для аллантаина.

Линейность. Линейность методики, для определения таурина наблюдалась от 0.08 до 0.12 мг/см³, для аллантаина от 0.4 до 0.6 мг/см³. Образцы анализировались в 6 повторениях. Были построены калибровочные графики (рис. 3-4). Коэффициент корреляции (r) для таурина 0.9994, для аллантаина 0.9995.

Правильность и прецизионность. Для установления правильности проанализированы девять образцов на трех уровнях концентраций для каждой пробоподготовки. Образцы были приготовлены из исходных растворов с концентрацией 0.07 мг/см³ для таурина и 0.35 мг/см³ для аллантаина. Точность методики определяли по показателю – открываемость. В табл. 3 и 4 отражены данные открываемости при анализе образцов таурина и аллантаина. Значения фактора отклика

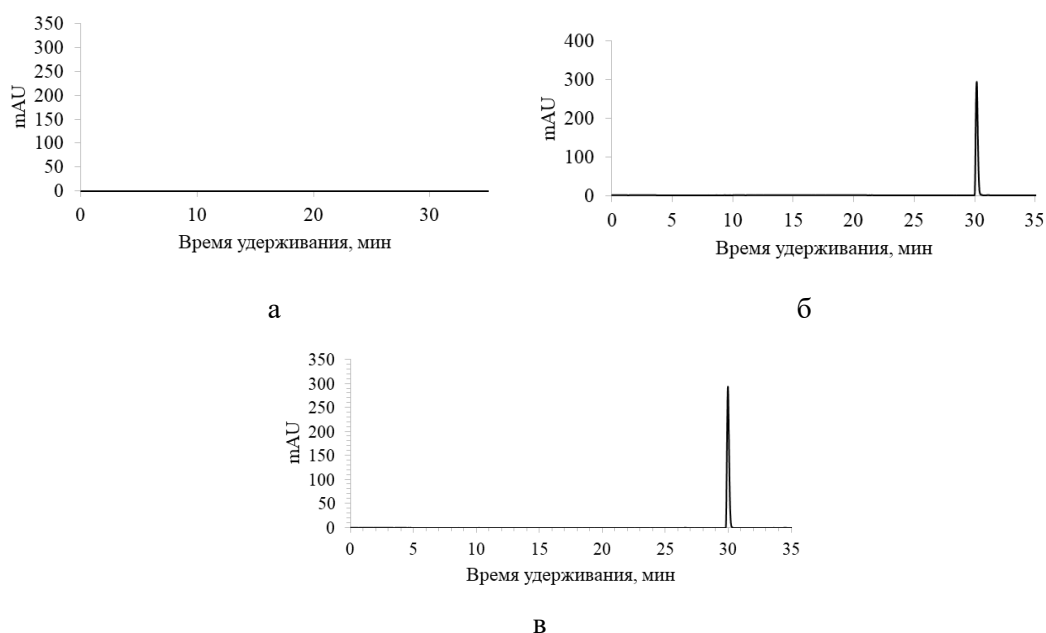


Рис. 1. Хроматограммы определения специфичности методики: таурин (а) растворитель; (б) стандартный р-р; (в) испытуемый р-р.
Fig. 1. Chromatograms for determining the specificity of the method: taurine (a) solvent; (b) standard solution; (c) test solution.

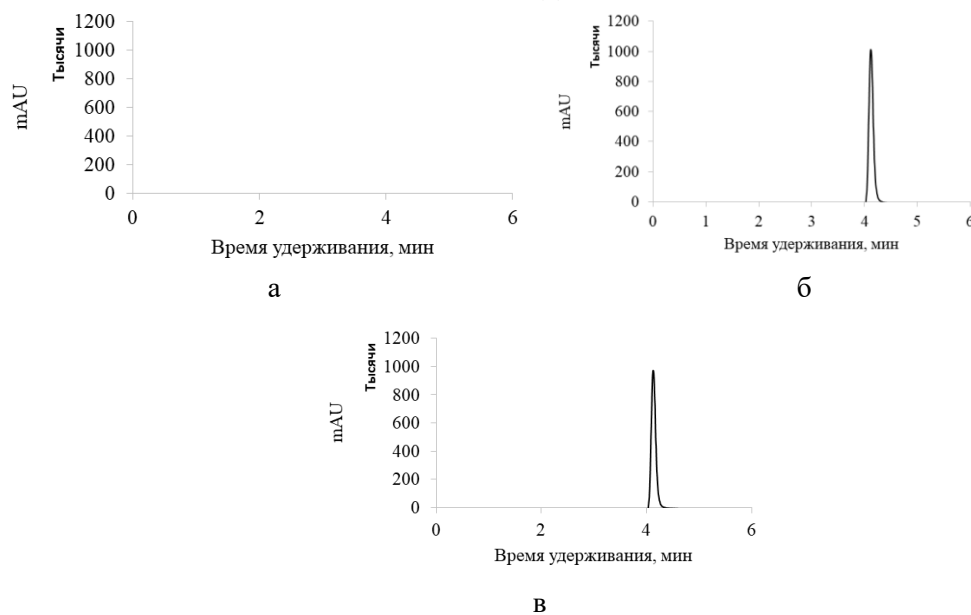


Рис. 2. Хроматограммы определения специфичности методики: аллантиина (а) растворитель; (б) стандартный р-р; (в) испытуемый р-р.
Fig. 2. Chromatograms for determining the specificity of the method: allantoin (a) solvent; (b) standard solution; (c) test solution.

находятся в диапазоне $99 < R < 101\%$ (данные таблицы 3 и 4), что соответствует критерию приемлемости.

Для установления повторяемости проводили шесть определений для каждой пробоподготовки, после чего вычисляли

величину стандартного отклонения (S) и относительного стандартного отклонения ($\epsilon_{\text{ср}}$). Значение RSD не должно превышать 2%. Для таурина $S = 21.44$, $\epsilon_{\text{ср}} = 0.63\%$. Для аллантиина $S = 22.48$, $\epsilon_{\text{ср}} = 0.85\%$.

Таблица 1. Зависимость площади пика от концентрации стандартного раствора таурина
Table 1. Dependence of peak area on the concentration of standard taurine solution

концентрация таурина, мг/см ³	площадь пика таурина
0.08	2774
0.09	3175
0.10	3538
0.11	3888
0.12	4256

Таблица 2. Зависимость площади пика от концентрации стандартного раствора аллантина
Table 2. Dependence of peak area on the concentration of standard allantoin solution

концентрация аллантина, мг/см ³	площадь пика аллантина
0.40	2221
0.45	2511
0.50	2783
0.55	3052
0.60	3361

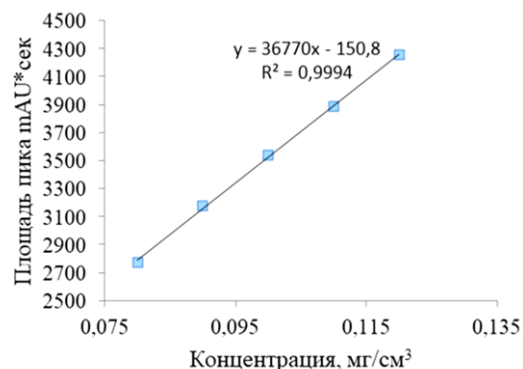


Рис. 3. Калибровочный график зависимости площади пика таурина от его концентрации в образце

Fig. 3. Calibration graph for taurine of the dependence of the peak area of taurine on its concentration in the sample

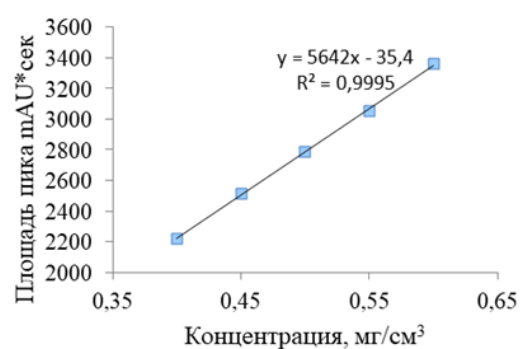


Рис. 4. Калибровочный график зависимости площади пика аллантина от его концентрации в образце

Fig. 4. Calibration graph of the dependence of the peak area of allantoin on its concentration in the sample

Таблица 3. Оценка правильности методики с применением пробоподготовки для таурина
Table 3. Evaluation of the correctness of the method using sample preparation for taurine

Уровень концентрации, %	концентрация таурина, мг/см ³		фактор отклика (открываемость), %
	введено	найдено	
80-1	0.081	0.081	100.00
80-2	0.080	0.080	100.00
80-3	0.080	0.080	100.00
100-1	0.100	0.100	100.00
100-2	0.101	0.101	100.00
100-3	0.101	0.100	99.01
120-1	0.120	0.120	100.00
120-2	0.121	0.121	100.00
120-3	0.120	0.121	100.83

Таблица 4. Оценка правильности методики с применением пробоподготовки для аллантина
Table 4. Evaluation of the correctness of the method using sample preparation for allantoin

Уровень концентрации, %	концентрация аллантина, мг/мл		фактор отклика (открываемость), %
	введено	найдено	
80-1	0.400	0.403	100.75
80-2	0.398	0.396	99.50
80-3	0.402	0.405	100.75
100-1	0.500	0.501	100.20
100-2	0.500	0.499	99.80
100-3	0.502	0.502	100.00
120-1	0.600	0.602	100.33
120-2	0.598	0.598	100.00
120-3	0.600	0.599	99.83

Закключение

Разработана и валидирована методика количественного определения таурина и аллантина в геле ХТА методом ВЭЖХ с учетом пробоподготовки, показывающая достоверные и воспроизводимые результаты, что позволяет рекомендовать ее к применению для оценки количественного содержания таурина и аллантина

Список литературы/References

1. Sherjakov A.A. Gosudarstvennaja farmakopeja Respubliki Belarus'. V 3 t. T. 3. Kontrol' kachestva farmacevticheski hsubstancij. Minsk, Minskij gosudarstvennyj PTK poligrafiiim. V. Horuzhej. 2009. 728 p. (In Russ.)
2. Gosudarstvennaja farmakopeja Rossijskoj Federacii, 14 izd., Ministerstvo zdravooohranenija Rossijskoj Federacii. Rezhim-dostupa: <http://www.femb.ru/record> (data obrashhenija 21.04.2022). (In Russ.)
3. Tupikin V.F., Slivkin A.I., Provotorova S.I., Fedosov P.A., Belenova A.S., Veretenikova M.A. Patent RF, № 2611400, 2017. (In Russ.)
4. Tatarenko O.V., Tugul'durova V.P. «Perspektivy razvitija fundamental'nyh nauk», sbornik trudov XI mezhdunarodnaja konferencija studentov i molodyhuchenih «Perspektivy razvitija fundamental'nyh nauk» 22-25 aprelja 2014.Tomsk. 2014: 506-508. (In Russ.)
5. Fedosov P.A., Provotorova S.I., Slivkin A.I., Podgornaya E.I., Kuznetsov V.A.,

на стадиях производства и стандартизации геля.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Nikolaevsky V.A. Obosnovanie vybora komponentov i ikh sovmestimosti dlya razrabotki ranozazhivlyayushchego gelya na osnove khitozana. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal*. 2015; 9 (40): 83-85. (In Russ.)

6. Wang YueHong, Liu HongYin, Qi FengSHeng, Zhong WeiFang, ZhangHui, Li Lina. Determination of free amino acids and taurine in Sinonova-culaconstricta with 2, 4-dinitrochlorobenzene precolum derivatization. *International Conference on New Technology of Agricultural*. 2011: 1030-1033. <https://doi.org/10.1109/ICAE.2011.5943964>

7. European Pharmacopoeia, 7th edition, Strasbourg, Council of Europe. Режим доступа: <https://www.drugfuture.com/Pharmacopoeia/EP7/DATA/40101E.PDF> (data obrashhenija 21.04.2022)

8. Ghandforoush-Sattari M., Mashayekhi S., Krishna C.V., Thompson J.P., Routledge P.A. Pharmacokinetics of Oral Taurine in Healthy Volunteers. *Journal of Amino Acids*. 2010: 1-5. <https://doi.org/10.4061/2010/346237>



9. Polanuer B.M., Ivanov S.V., Sholin A.F. Rapid analysis of taurine in the form of dinitrophenyl derivative by the method of high performance liquid chromatography in biological objects. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 1995; 29(6): 429-431. <https://doi.org/10.1007/BF02220551>

10. Draganov G.B., Pencheva I.P., Todorova K.A. UV-spectrophotometry determination of taurine in energy drink mixtures.

International Journal of Nutrition and Food Sciences. 2014; 3(2): 123-126. <https://doi.org/10.11648/j.ijnfs.20140302.26>

11. Selemenov V.F., Rudakova L.V., Rudakov O.B., Belanova N.A., Mironenko N.V. Vitamin as objects of food chemistry and pharmacology: Monograph. Voronezh, Publishing and Printing Center "Scientific Book". 2022. 2012 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

П.А. Федосов – региональный медицинский советник, ООО «АстраЗенека Фармасьютикалз», кандидат фармацевтических наук, Москва, Россия

С.И. Васильева – доцент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии, кандидат фармацевтических наук, доцент, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

В.Г. Фролов – аспирант Карлов университет, Градец-Кралов, Чехия

А.И. Сливкин – заведующий кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии, доктор фармацевтических наук, профессор, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Е.В. Ворфоломеева – старший преподаватель РТУ МИРЭА, кандидат фармацевтических наук, РТУ МИРЭА, Москва, Россия

А.С. Беленова – доцент кафедры химии и фармацевтической технологии, кандидат биологических наук, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

А.А. Кулакова – старший преподаватель кафедры тактико-специальной подготовки, подполковник полиции, кандидат медицинских наук, ВИ МВД России, Воронеж, Россия

К.Ш. Уразгалиев – старший преподаватель кафедры фармацевтических дисциплин, кандидат биологических наук, эдвайзер фармацевтического факультета, Западно-казахстанский медицинский университет имени Марата Оспанова, Республика Казахстан

P.A. Fedosov – Medical Science Liaison, AstraZeneca Pharmaceuticals LLC, Candidate of Pharmaceutical Sciences, Moscow, Russia, e-mail: Fedosov91@gmail.com

S.I. Vasilyeva – Associate Professor of the Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology, Candidate of Pharmaceutical Sciences, Associate Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: provotorova-svetlana@mail.ru

V.G. Frolov – graduate student, Charles university, Hradec Kralove, Czech Republic, e-mail: vlad_frol@inbox.ru

A.I. Slivkin – Head of the Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology, doctor of pharmaceutical Sciences, Professor, Voronezh state University, Voronezh, Russia

E.V. Vorfolomeeva – Senior Lecturer of MAREA RTU, Candidate of Pharmaceutical Sciences, MAREA RTU, Moscow, Russia, e-mail: vorfolomeevae.v@yandex.ru

A.S. Belenova – Associate Professor of the Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology, Candidate of Biological Sciences, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: belenova@pharm.vsu.ru

A.A. Kulakova – Senior lecturer at the Department of Tactical and Special Training, Lieutenant Colonel of Police, Candidate of Medical Sciences, VI Ministry of Internal Affairs of Russia, Voronezh, Russia, e-mail: mschkulakova@yandex.ru

K.Sh. Urazgaliyev – Senior Lecturer at the Department of Pharmaceutical Disciplines, Candidate of Biological Sciences, Faculty Pharmacy Advisor, West Kazakhstan Medical University named after Marat Ospanov, Republic of Kazakhstan, Aktobe city, e-mail: svet.tolga@mail.ru

Статья поступила в редакцию 03.07.2024; получена после исправлений 27.11.2024; одобрена после рецензирования 27.12.2024; принята к публикации 19.02.2025.

The article was submitted 03.07.2024; after processing 27.11.2024; approved after reviewing 27.12.2024; accepted for publication 19.02.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 661.183.7:544.723.214

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12791

Влияние присутствия трансформаторного масла в силикагеле на сорбционные свойства

Вячеслав Викторович Самонин^{1✉}, Валерия Николаевна Соловей¹,
Михаил Львович Подвязников¹, Ольга Ивановна Самонина²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия, samonin@lti-gti.ru[✉]

²ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга», Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. В работе исследуется влияние различных факторов таких, как количество циклов осушки воздуха и термической регенерации, а также присутствие трансформаторного масла в промышленно выпускаемом силикагеле марки КСМГ, приводящих к снижению сорбционной активности по парам воды. Для объяснения механизма снижения сорбционной активности силикагеля был проведен комплекс исследований, включающий анализ содержания масла в образцах силикагеля ИК-спектрометрическим, ИК-спектрофотометрическим и хроматографическим методами. Экстракцию масла из силикагеля осуществляли с использованием в качестве экстрагентов тетрахлорметана и гексана. С помощью предложенных методов установлено, что сферические силикагели промышленного производства содержат в своем составе остаточное количество трансформаторного масла в количестве 0.08-2.1 мг/г. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что остаточное трансформаторное масло, присутствующее в силикагеле, подвергается термическому разложению в процессе регенерации, приводя к образованию углеродистых отложений, блокирующих активные центры сорбента, вследствие чего силикагель теряет активность в процессе эксплуатации. Показано снижение сорбционной емкости силикагелей по парам воды в среднем на 30% после проведения 20 циклов осушки влажного воздуха – термической регенерации. Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что снижение сорбционной активности промышленного силикагеля марки КСМГ обусловлено не только физическим блокированием активных центров остаточным трансформаторным маслом, но и зауглероживанием активной поверхности силикагеля в результате его термического разложения в процессе регенерации.

Ключевые слова: силикагель, осушка воздуха, регенерация, падение сорбционной активности, масло в пористой структуре.

Для цитирования: Самонин В.В., Соловей В.Н., Подвязников М.Л., Самонина О.И. Влияние присутствия трансформаторного масла в силикагеле на сорбционные свойства // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 1. С. 26-34. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12791>

Original article

The effect of the presence of transformer oil in silica gel on sorption properties

Vyacheslav V. Samonin^{1✉}, Valeria N. Solovei¹,
Mikhail L. Podvyaznikov¹, Olga I. Samonina²

¹St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russian Federation, samonin@lti-gti.ru[✉]

²GUP "Vodokanal of St. Petersburg", St. Petersburg, Russian Federation

Abstract. The work examines the influence of various factors, such as the number of cycles of air drying and thermal regeneration, as well as the presence of transformer oil in industrially produced silica gel of the KSMG brand, leading to a decrease in the sorption activity for water vapor. To explain the mechanism of reducing the sorption activity of silica gel, a set of studies was carried out, including an analysis of the oil content in silica gel samples using IR spectrometric, IR spectrophotometric and chromatographic methods. Oil was extracted from silica gel using carbon tetrachloride and hexane as extractants. Using the proposed methods, it was found that spherical silica gels of industrial production contain a residual amount of transformer oil in the amount of 0.08-2.1 mg / g. The obtained results allow us to conclude that the residual transformer oil present in silica gel undergoes thermal decomposition during the regeneration process, leading to the formation of carbon deposits that block the active centers of the sorbent, as a result of which the silica gel loses activity during operation. A decrease in the sorption capacity of silica gels for water vapor by an average of 30% after 20 cycles of drying humid air - thermal regeneration - is shown. Thus, the conducted studies allow us to conclude that the decrease in the sorption activity of industrial silica gel of the KSMG brand is due not only to the physical blocking of active centers by residual transformer oil, but also to carbonization of the active surface of silica gel as a result of its thermal decomposition during the regeneration process.

Keywords: silica gel, air drying, regeneration, drop in sorption activity, oil in a porous structure.

For citation: Samonin V.V., Solovei V.N., Podvyaznikov M.L., Samonina O.I. The effect of the presence of transformer oil in silica gel on sorption properties. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(1): 26-34. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12791>

Введение

Технология получения силикагелей сферической формы предполагает пропускание капель гидрогеля через колонну с трансформаторным маслом, с целью формирования сферических гранул размером 3-5 мм [1]. Остаточное количество масла в гранулах сорбента зависит от многих факторов, к которым относятся удаление масла из готового продукта, физико-химические показатели масла и пр. Оставшееся в гранулах масло оказывает (или может оказывать) влияние на свойства получаемых силикагелей [2, 3], в том числе на сорбционные характеристики по парам воды, определяемые гидрофильностью поверхности сорбента, способность силикагеля к регенерации с сохранением его сорбционных свойств, прочности материала и других характеристик. Регенерация силикагелей наиболее часто протекает с применением высокотемпературного воздействия [4-9], что, в конечном счете, приводит к снижению их сорбционных характеристик [10, 11].

Цель работы – оценка влияния количества циклов осушки воздуха и термической регенерации, а также наличие масла в силикагелях промышленного изготовления на снижение сорбционной способности силикагеля по парам воды.

Экспериментальная часть

В качестве объекта изучения рассматривали крупный силикагель мелкопористый гранулированный (КСМГ, АО «Воскресенские минеральные удобрения»). Анализ содержания масла в образцах силикагеля проводили различными методами: ИК-спектрометрический, ИК-спектрофотометрический, хроматографический. Для проведения эксперимента образцы силикагеля были разделены по внешнему признаку на 4 группы: исходный нерегенерированный силикагель (светлые гранулы), исходный нерегенерированный силикагель (темные гранулы), регенерированный силикагель после сорбции паров воды (светлые гранулы), регенерированный силикагель после сорбции паров воды (темные гранулы).

Экстракцию масла из силикагеля осуществляли с использованием в качестве экстрагентов тетрахлорметана (х.ч., АО «ЭКОС-1») и гексана (ос.ч, АО «ЭКОС-1») при объеме экстрагента 5 см³, навеске силикагеля 1 г, длительности экспозиции – 3 сут.

Определение масла в тетрахлорметане проводили по двум различным методам. Первый – ИК-спектрометрический метод [12], исследование проводили на Scimitar

Таблица 1. Равновесные сорбционные характеристики силикагеля

Table 1. Equilibrium sorption characteristics of silica gel

Образец силикагеля	Сорбционная емкость по парам воды при различных P/P _s , г/г					Предельный объем сорбционного пространства, см ³ /г
	0.13	0.32	0.42	0.80	0.97	
После 1 цикла осушки воздуха	0.05	0.15	0.19	0.33	0.36	0.27
После 20 циклов осушки воздуха	0.02	0.10	0.12	0.30	0.32	0.27

FTS 2000 (Digilab LLC) с Фурье преобразованием. Второй – метод ИК-спектроскопии [13], исследование проводили на концентратометре КН-2м (ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР»). Используемые методы позволяют определять, как правило, в основном, тяжелые углеводороды.

Выявление более легких нефтепродуктов осуществляли при использовании экстрагента – гексана, с дальнейшим применением хроматографического метода в соответствии с методикой [14] на хроматографе Agilent 6890 N с пламенно-ионизационным детектором с использованием инжектора с программированием температуры испарения на капиллярной колонке НР-5.

Сорбционные характеристики силикагеля исследовали в течение 20 циклов сорбции паров воды – термической регенерации адсорбента. Сорбцию паров воды проводили в статических условиях эксикаторным методом при температуре 20°C и относительной влажности воздуха 80%. Термическую десорбцию паров воды из силикагеля проводили в сушильном шкафу при температуре 180°C в течение 2 ч.

Равновесные сорбционные характеристики силикагеля определяли гравиметрическим методом в условиях эксикаторного насыщения образцов. Статический эксикаторный метод определения сорбционных характеристик силикагеля по парам воды заключался в выдержке образцов материала при различных значениях относительной влажности воздуха (P/P_s) при комнатной температуре. Ста-

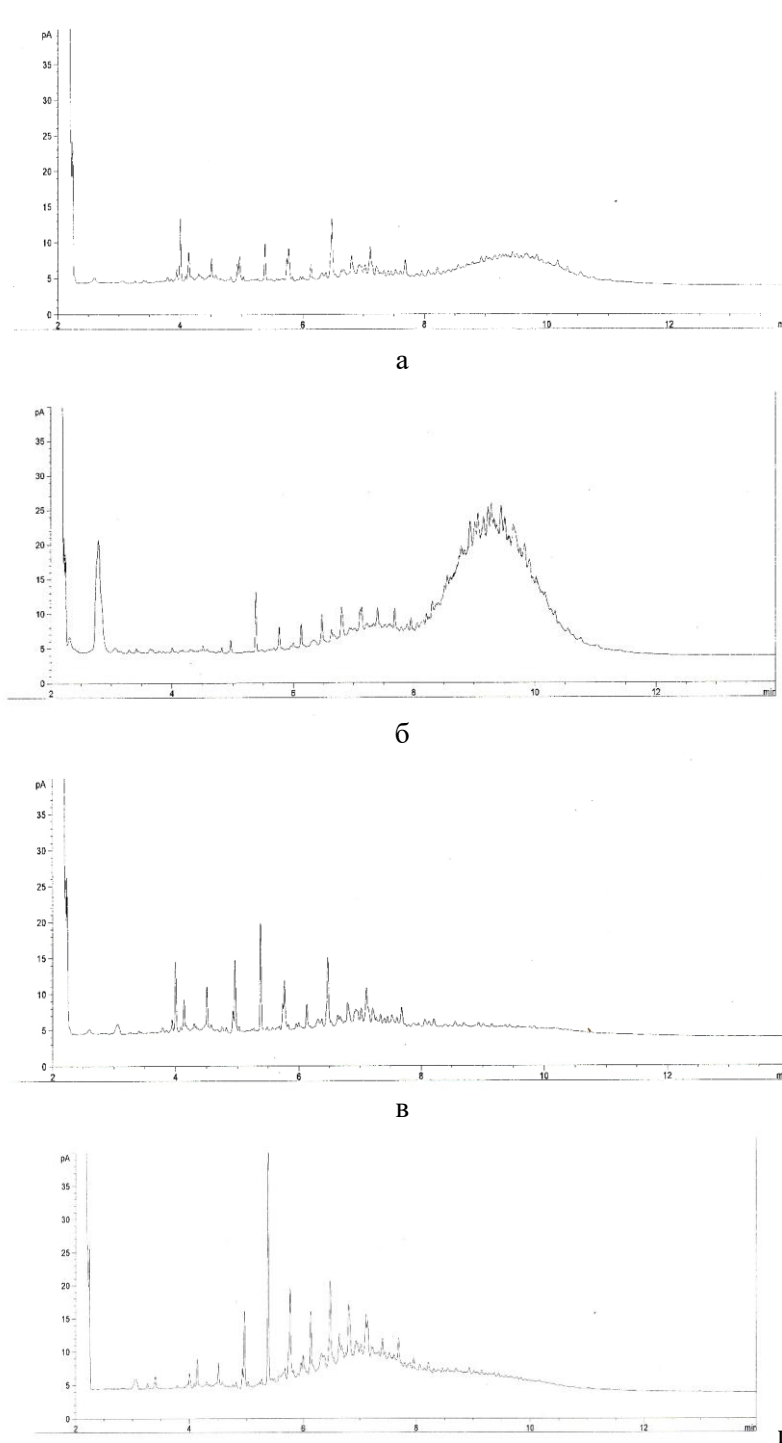
тический эксикаторный метод определения предельного объема сорбционного пространства силикагеля по парам бензола (ч.д.а., АО «ЭКОС-1») заключался в выдержке образцов материала в эксикаторе, заполненном бензолом, при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Сорбционные характеристики сферического мелкопористого силикагеля марки КСМГ снижаются в условиях многоциклового работы в режиме сорбции – десорбции по осушке влажного воздуха (80 % отн. при 20°C) в статических условиях (табл. 1).

Увеличение количества циклов до 20 не приводит к изменению пористой структуры силикагеля, оцененной по поглощению лиофобного сорбата – бензола. При этом наблюдается снижение сорбционной способности по парам воды как при высоких, так и при низких относительных давлениях паров воды. Снижение может быть обусловлено наличием остаточного количества трансформаторного масла в пористой структуре силикагеля, которое при многократной регенерации коксует с образованием углеродной пленки на поверхности, снижающей ее гидрофильность, что ведет к падению сорбционной активности по парам воды.

При температуре регенерации выше 160°C должна полностью достигаться полнота регенерации силикагеля [1]. Температура регенерации силикагеля во всех экспериментах составляла 180°C (2 ч). При данной температуре должна происходить полная десорбция физически адсорбированной воды, но присутствие



а – исходные светлые гранулы; б – исходные темные гранулы (проба экстракта разбавлена в 20 раз);
 в – светлые гранулы после цикла сорбции – регенерации; г – темные гранулы после цикла сорбции – регенерации

Рис. 1. Хроматограммы экстрактов из силикагеля
 Fig. 1. Chromatograms of silica gel extracts

тяжелых углеводов требует более высокой температуры нагрева слоя силикагеля. Тяжелые углеводороды C_{5+} более прочно удерживаются силикагелем и при регенерации удаляются неполностью.

Следует учесть, что нагрев силикагеля выше 220°C ведет к деструктивным изменениям поверхности, что также снижает его сорбционную емкость, а нагрев выше

250°C приводит к резкому падению активности силикагеля вследствие дегидратации поверхности материала [11].

Из данных литературы [15] известно, что структурно групповой состав трансформаторных масел типичных образцов (марка ВГ, марка ГК) характеризуется следующим содержанием углерода в структурах: ароматических 1.8-3.3 %, нафтеновых 25.2-39.5 %, парафиновых 58.7-71.5 %. Хроматографическое исследование масла, экстрагированного гексаном из образцов силикагеля марки КСМГ, показало следующие результаты. Для образцов исходного силикагеля КСМГ наблюдается время выхода на 9-10 мин (рис. 1а, 1б). Интенсивность полос поглощения, регистрирующихся на спектрах образцов исходного силикагеля КСМГ, содержащего только темные гранулы, намного выше, чем интенсивность полос поглощения, регистрирующихся на спектрах образцов исходного силикагеля КСМГ, содержащего только светлые гранулы. Термическая регенерация силикагелей значительно снижает количество углеводородов, но не приводит к их полному удалению с активной поверхности силикагеля. Выход продуктов наблюдается с максимумом на 6-8 мин (рис. 1в, 1г), что объясняется изменением структуры масла после процесса термической регенерации силикагеля.

Таким образом, при термической обработке образца, содержащий масло на активной поверхности силикагеля в присутствии адсорбированной воды, происходит трансформация структуры масла с деструкцией тяжелых фракций с длиной углеводородной цепи C_{30} - C_{40} на более легкие углеводороды.

Определение компонентов, экстрагированных из силикагеля с использованием тетрахлорметана, проводили с использованием ИК-спектрометрического метода. Полученные спектры образуют две пары, аналогично двум парам спектров, определенных хроматографиче-

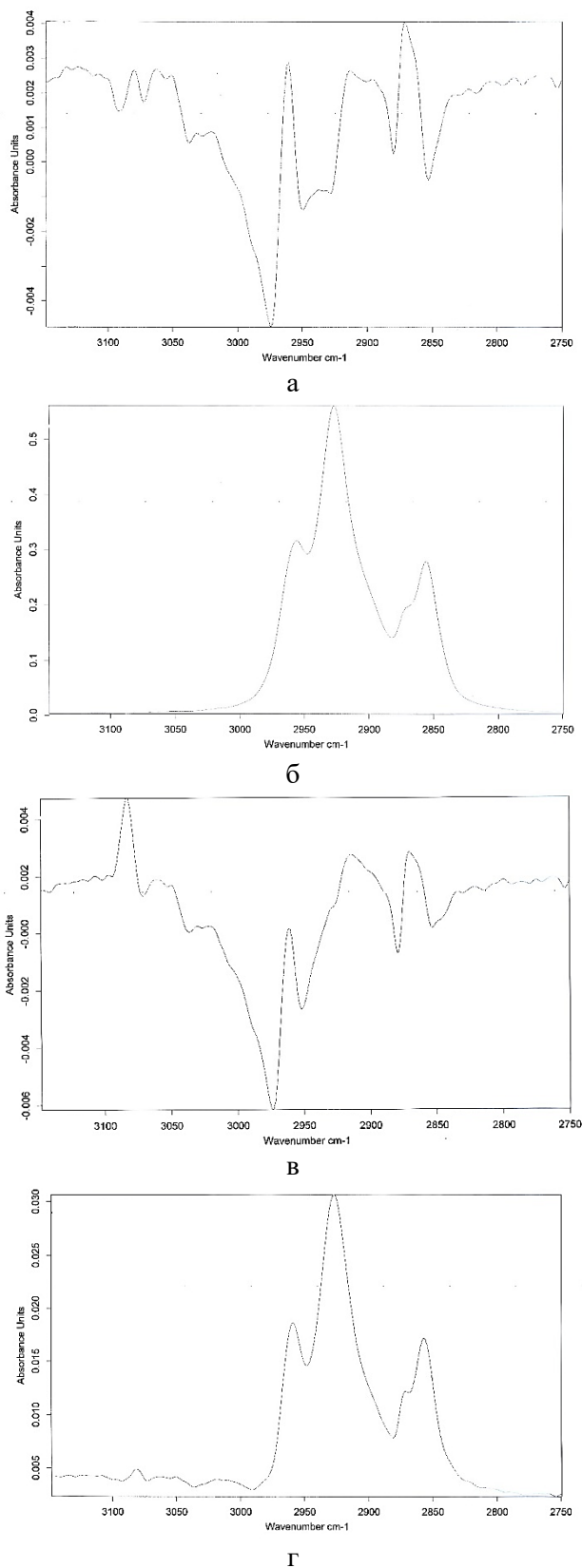
ским методом. При исследовании светлых гранул силикагеля, как исходных (рис. 2а), так и регенерированных (рис. 2в), на зарегистрированных спектрах экстрактов из силикагелей практически отсутствуют полосы поглощения, свидетельствующие о валентных колебаниях С-Н связей в молекулах алифатических углеводородов, что указывает на их отсутствие в экстрактах.

Полосы поглощения, фиксируемые на спектрах темных гранул силикагеля (рис. 2б), приходятся на 2960 см^{-1} (CH_3 -), 2925 см^{-1} ($-\text{CH}_2$ -), 2870 см^{-1} (CH_3 -), 2855 см^{-1} ($-\text{CH}_2$ -). Такой набор полос поглощения характерен для ИК-спектров алканов, которые являются основной компонентной составляющей трансформаторного масла.

Первичная термообработка силикагеля, содержащего масла, ведет к незначительной трансформации спектров (рис. 2г), но с существенным изменением количественных характеристик масла.

Исследование компонентов трансформаторного масла, экстрагированных тетрахлорметаном, спектрофотометрическим методом показало (табл. 2), что количество экстрагированного масла коррелирует с количеством органических продуктов, извлеченных с применением гексана. При этом, оно, как правило, несколько ниже количества продукта, экстрагированного с применением гексана и определенного хроматографическим методом.

Термообработка силикагелей после проведения процесса сорбции воды ведет к снижению содержания масел (табл. 3), выделенных методом экстракции с дальнейшей идентификацией хроматографическим, спектрофотометрическим и ИК-спектроскопическим методами. Такой эффект, как уже отмечалось выше, может быть обусловлен термической полимеризацией и закоксовыванием масла при регенерации. Результаты проведенных исследований с использованием трех методов анализа несколько отличаются друг от друга, но, тем не менее, коррелируют между собой.



а – исходные светлые гранулы; б – исходные темные гранулы; в – светлые гранулы после цикла сорбции – регенерации; г – темные гранулы после цикла сорбции – регенерации

Рис. 2. Спектры экстрактов из силикагеля
 Fig. 2. Spectra of silica gel extracts

Таблица 2. Содержание масла в экстрагентах (мг/дм³), определенное различными методами
Table 2. Oil content in extractants (mg/dm³), determined by various methods

Образец силикагеля	Экстрагент / методика анализа		
	Тетрахлорметан		Гексан
	Спектрофотометрия	ИК-спектроскопия	Хроматография
Исходный нерегенерированный (светлые гранулы)	15.4	<1.66	7.4
Исходный нерегенерированный (темные гранулы)	360	469	510
Регенерированный после сорбции паров воды (светлые гранулы)	19.5	<1.66	6.0
Регенерированный после сорбции паров воды (темные гранулы)	16.7	21.2	13.0

Таблица 3. Содержание масла в образцах силикагеля

Table 3. Oil content in silica gel samples

Образец силикагеля	Концентрация масла в силикагеле, мг/г
Исходный нерегенерированный (светлые гранулы)	0.08
Исходный нерегенерированный (темные гранулы)	2.10
Регенерированный после сорбции паров воды (светлые гранулы)	0.08
Регенерированный после сорбции паров воды (темные гранулы)	0.07

На примере содержания трансформаторного масла в пористой структуре можно сделать вывод, что силикагель промышленного многотоннажного производства отличается значительной неоднородностью состава. При этом темные гранулы содержат большее количество масла (2.1 мг/г), нежели светлые гранулы (0.08 мг/г), что и демонстрируется внешним видом темнеющего вследствие протекания процесса полимеризации при сушке силикагеля в условиях производственного технологического цикла. Сушка силикагеля (таблица 1), ведет к падению его сорбционной емкости по парам воды, что объясняется блокировкой активных центров образующейся углеродной пленкой на активной поверхности адсорбента, то есть его закоксовыванием.

Закключение

Сферический силикагель промышленного производства марки КСМГ, полученный формованием гидрогеля путем пропускания полупродукта через колонну с разогретым маслом, содержит в своем составе остаточное количество трансформаторного масла, содержание которого варьируется в диапазоне 0.08-2.1 мг/г. При многократной термической регенерации силикагеля наличие масла в его пористой структуре приводит к образованию углеродной пленки на активной поверхности, и как следствие, к снижению сорбционной емкости силикагеля по парам воды, что может сказываться на качестве работы установок по адсорбционной осушке воздуха в многоцикловых режимах работы сорбция – термическая регенерация.



Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Keltsev N. V. Fundamentals of adsorption technology. M.: Chemistry, 1984. pp. 273-277.
2. Ivanova Yu. A., Temerdashev Z. A., Kolychev I. A., Rudenko A.V. Analytical control of contamination of silica gel adsorbent with turbine oil components in the process of natural gas purification. *Analytics and control*. 2020; 24(3): 195-200. <https://doi.org/10.15826/anali-tika.2020.24.3.002> (In Russ.)
3. Gafarova E. B., Melnikov V. B., Fedorova E. B., Makarova N. P. Investigation of the use of domestic adsorbents in the process of adsorption drying of gas in the production of liquefied natural gas. *Scientific Journal of the Russian Gas Society*. 2023; 3(39): 52-62.
4. Vasyukov D. A., Shablya S. G., Petruk V. P., Rudenko A.V., Kolychev I. A. Features of chemical processes in various technologies of adsorbent regeneration at gas treatment plants for transport. *Gas Industry*. 2021; 6(817): 64-70.
5. Lukin V. D., Antsyovich I. S. Regeneration of adsorbents. L.: Chemistry, 1983: 24-26. (In Russ.)
6. Samonin V. V., Podvyaznikov M. L., Spiridonova E. A., Nikonova V. Yu. Sorption drying of gas and liquid media. St. Petersburg: Nauka, 2011: 111-114. (In Russ.)
7. Shevchenko O. A., Suris A. L., Shatalov A. L. Investigation of the silica gel regeneration process by drying it in an ultra-high frequency electromagnetic field. *Izvestia of the Moscow State Technical University "MAMI"*. 2013; 2(3): 159-165. (In Russ.)
8. Andreev S. A., Zaginailov V. I., Meshchaninova P. L. Increasing the efficiency of silica gel regeneration in adsorption air dry-
- ers. *Bulletin of the Federal State Educational Institution of Higher Professional Education "V.P. Goryachkin Moscow State Agroengineering University"*. 2016; 1: 57-60. (In Russ.)
9. Yan, C., Cheng, Y., Li, M., Han, Z., Zhang, H., Li, Q., Teng F., Ding, J. Mechanical experiments and constitutional model of natural gas hydrate reservoirs. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(31): 19810-19818. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.135> (In Russ.)
10. Solovey V. N., Samonin V. V., Spiridonova E. A., Podvyaznikov M. L. Composite sorbing products based on silica gel for drying gas media. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2019; 19(2): 217-228. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/741> (In Russ.)
11. Technology of processing natural gas and condensate : Handbook : In 2 hours / A. I. Afanasyev, T. M. Bekirov, S. D. Barsuk. M.: Nedra, 2002. Part 1: 88-96.
12. GOST R 51797-2001. Drinking water. A method for determining the content of petroleum products. (In Russ.)
13. MON F 14.1:2:4.168-2000. Quantitative chemical analysis of waters. Method (method) of measuring the mass concentration of petroleum products in samples of drinking, natural and treated wastewater by IR spectrophotometry using concentration meters of the KN series. (In Russ.)
14. GOST 31953-2012. Water. Determination of petroleum products by gas chromatography. (In Russ.)
15. Kozlov V. K., Murataeva G. A., Kolushev D. N., Shirokov A.V. Determination of the structural group composition by transmission spectra of transformer oil. *News of universities. Energy problems*. 2010; 7-8: 73-75. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

В.В. Самонин – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Санкт-Петербург, Россия

В.Н. Соловей – к.т.н., старший преподаватель кафедры химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Санкт-Петербург, Россия

М.Л. Подвязников – д.т.н., профессор кафедры химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Санкт-Петербург, Россия

О.И. Самонина – ведущий инженер ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга», Санкт-Петербург, Россия

V.V. Samonin – doctor of technical Sciences, Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Materials and Products of Sorption Technology of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russian Federation, e-mail: samonin@lti-gti.ru

V.N. Solovei – candidate of technical Sciences, Senior Lecturer of the Department of Chemistry and Technology of Materials and Products of Sorption Technology of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russian Federation, e-mail: lera_solovei@mail.ru

M.L. Podvyaznikov – doctor of technical Sciences, Professor of the Department of Chemistry and Technology of Materials and Products of Sorption Technology of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russian Federation, e-mail: zrto@zrto.spb.ru

O.I. Samonina – Leading Engineer of SUE Vodokanal of St. Petersburg, St. Petersburg, Russian Federation, e-mail: osamonina@mail.ru

Статья поступила в редакцию 06.06.2025; одобрена после рецензирования 05.11.2024; принята к публикации 06.11.2024.

The article was submitted 06.06.2025; approved after reviewing 05.11.2024; accepted for publication 06.11.2024.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.726:539.16.04

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12792

Катионообменное кондиционирование элюата генератора $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ для получения растворов скандия-44 и синтеза радиофармпрепаратов на их основе

Павел Александрович Мирошин[✉], Антон Алексеевич Ларенков

Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, Россия, mpa98@yandex.ru[✉]

Аннотация. ^{44}Sc является одним из наиболее перспективным радионуклидом для развития диагностических радиофармацевтических препаратов, применяемых в позитронно-эмиссионной томографии. В данном контексте разработка методов получения растворов скандия-44, пригодных для синтеза радиофармацевтических препаратов (РФП) надлежащего качества, является одной из актуальных задач радиофармацевтики. В частности, большой интерес представляют исследования получения скандия-44 из радионуклидного генератора $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$. Данная работа посвящена разработке технологии кондиционирования элюата оригинального радионуклидного генератора $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ (состав элюента – 0.1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 0.2 М HCl_{aq}) на основе твердофазного экстрагента TEVA, разработанного ранее в ФМБЦ им А.И. Бурназяна ФМБА России. Процедуру кондиционирования проводили с использованием катионообменной смолы Chromafix HR-XC. Для данной смолы были получены характеристики в статических (коэффициенты распределения $D_g(^{44}\text{Sc})$) и динамических условиях, которые показали, что количественная сорбция ^{44}Sc ($\geq 99\%$) возможна при разведении элюата генератора водой в 5 раз (состав элюента – 0.02 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 0.04 М HCl_{aq}). Десорбцию ^{44}Sc со смолы проводили фармацевтически приемлемыми растворами малата, сукцината, пирувата, лактата, пропионата и ацетата натрия, а также раствором сравнения – альфа-гидроксиизобутиратом натрия (в диапазоне концентраций 0.2-1 моль/дм³, pH 4.5). В результате проведенных экспериментов были получены зависимости выхода десорбции ^{44}Sc со смолы Chromafix HR-XC и радиохимической чистоты РФП (^{44}Sc]Sc-DOTATATE, 14 нмоль/см³ прекурсора) от концентрации рассматриваемых соединений. Было показано, что оптимальным для проведения процедуры кондиционирования является методика катионного обмена с использованием раствора ацетата натрия (1 моль/дм³, 1 см³, pH 4.5). На основе полученных растворов, были синтезированы радиофармпрепараты с максимально возможной радиохимической чистотой ($\geq 99\%$), при этом выход десорбции ^{44}Sc со смолы составил $79 \pm 2\%$. Эффективность разработанной процедуры кондиционирования была показана на примере синтеза другого радиофармацевтического препарата – ^{44}Sc]Sc-PSMA-617. Величина радиохимической конверсии (%) составила 96 ± 1 , 97 ± 2 и ≥ 99 для образцов с содержанием прекурсора 4.8, 9.6 и 19.2 нмоль соответственно.

Ключевые слова: скандий-44, радионуклидный генератор $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$, твердофазный экстрагент TEVA, катионный обмен, смола Chromafix HR-XC, радиофармпрепараты, ^{44}Sc]Sc-DOTATATE, ^{44}Sc]Sc-PSMA-617.

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания ФМБА России (НИОКТР №122031100121-4)

Для цитирования: Мирошин П.А., Ларенков А.А. Катионообменное кондиционирование элюата генератора $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ для получения растворов скандия-44 и синтеза радиофармпрепаратов на их основе // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 1. С. 35-44. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12792>

Original article

Cation exchange conditioning of the $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ generator eluate for the production of scandium-44 solutions and synthesis of radiopharmaceuticals based on them

Pavel A. Miroshin[✉], Anton A. Larenkov

Federal medical biophysical center named after A. I. Burnazyan Federal medical and biological Agency of Russia, Moscow, Russian Federation, mpa98@yandex.ru[✉]

Abstract. ^{44}Sc is a promising radionuclide for the development of diagnostic radiopharmaceuticals used in positron emission tomography. Therefore, the development of methods for obtaining scandium-44 solutions suitable for the synthesis of radiopharmaceuticals of adequate quality is an urgent task today. Studies of obtaining scandium-44 from $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ radionuclide generator are of great interest. This work is focuses on the development of the technology of conditioning of $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ radionuclide generator eluate (eluate composition: 0.1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in 0.2 M HCl_{aq}) based on solid phase extractant TEVA, developed earlier at the FMBC named after A.I. Burnazyan of FMBA of Russia. The conditioning procedure was carried out using Chromafix HR-XC cation exchange resin. Experimental data were obtained for this resin under static (determination of the distribution coefficient $D_g(^{44}\text{Sc})$) and dynamic conditions, which showed that quantitative sorption of ^{44}Sc ($\geq 99\%$) is possible when the generator eluate is diluted 5 times with water (eluent composition: 0.02 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in 0.04 M HCl_{aq}). Desorption of ^{44}Sc from the resin was carried out with pharmaceutically acceptable solutions of sodium malate, succinate, pyruvate, lactate, propionate and acetate, as well as a reference solution - sodium alpha-hydroxy-isobutyrate (in the concentration range of 0.2-1 mol/L, pH 4.5). As a result of the experiments performed, the dependences of ^{44}Sc desorption yield from Chromafix HR-XC resin and radiochemical purity of the RFP ($[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-DOTATATE}$, 14 nmol/mL precursor) on the concentration of the compounds. By comparing the data on ^{44}Sc desorption and synthesis of radiopharmaceuticals based on it, we showed that the optimal solution for the conditioning procedure is sodium acetate solution ($C=1$ mol/L, $V=1$ mL, pH 4.5). Using this solution, radiopharmaceuticals with the highest possible radiochemical purity ($\geq 99\%$) were synthesized, and the desorption yield of ^{44}Sc from the resin was $79 \pm 2\%$. The efficiency of the developed conditioning procedure was demonstrated on the example of synthesis of another radiopharmaceutical - $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-PSMA-617}$. RFPs with radiochemical purity (%) of 96 ± 1 , 97 ± 2 and ≥ 99 % were amount of precursor 4.8, 9.6 and 19.2 nmol respectively.

Keywords: scandium-44, $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ radionuclide generator, TEVA solid-phase extractant, cation exchange, Chromafix HR-XC resin, radiopharmaceuticals, $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-DOTATATE}$, $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-PSMA-617}$.

Acknowledgments: the work was performed within the framework of the state assignment of the FMBA of Russia (R&D No. 122031100121-4)

For citation: Miroshin P.A., Larenkov A.A. Cation exchange conditioning of the $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ generator eluate for the production of scandium-44 solutions and synthesis of radiopharmaceuticals based on them. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(1): 35-44. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12792>

Введение

Одним из направлений развития ядерной медицины является исследование новых радионуклидов для проведения позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ), в частности радионуклидов металлов. В этом контексте большой интерес представляют радионуклиды скандия. Позитрон-излучающий радионуклид ^{44}Sc ($T_{1/2}=3.97$ ч, $E_{\text{ср}}(\beta^+)=652$ кэВ ($I_{\beta^+}=94.3\%$),

$E(\gamma)=1157$ кэВ (100%)) может стать альтернативой широко используемому сегодня в диагностике ^{68}Ga ($T_{1/2}=1.13$ ч, $E_{\text{ср}}(\beta^+)=830$ кэВ ($I_{\beta^+}=87.7\%$)) [1]. ^{44}Sc относительно ^{68}Ga обладает более длительным периодом полураспада, благодаря чему применение препаратов на основе ^{44}Sc позволит получать ПЭТ-изображения на более поздних сроках после введения, когда соотношение сигнал/шум мак-

симально. Также ^{44}Sc характеризуется более низкой энергией позитронного излучения, обеспечивающей лучшее качество получаемых томограмм. Кроме того, другой радионуклид скандия – ^{47}Sc , является низкоэнергетическим β^- -излучателем ($T_{1/2}=3.35$ сут, $E_{\beta}=162$ кэВ), подходящим для терапии небольших опухолей и метастазов, а в сочетании со скандием-44 – для тераностических целей [2].

Теоретическая часть

Способы получения ^{44}Sc основаны на использовании ускорителей заряженных частиц: напрямую, по реакции $^{44}\text{Ca}(p,n)^{44}\text{Sc}$, или через распад ^{44}Ti в радионуклидном генераторе $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$, для которого ^{44}Ti накапливается путем облучения стабильного изотопа скандия-45 ($^{45}\text{Sc}(p,2n)^{44}\text{Ti} \rightarrow ^{44}\text{Sc}$) [3]. При получении скандия-44 из кальциевых мишеней одним из лимитирующих факторов является высокая стоимость материала мишени, а также, необходимость проведения дополнительных процедур по очистке целевого изотопа. Наибольшее распространение для этого получили экстракционные и катионообменные смолы. Зачастую объем элюата, получаемого после выделения ^{44}Sc с экстракционных смол, слишком велик (≥ 20 см³) для дальнейшего применения в синтезе радиофармпрепаратов, поэтому раствор радионуклида дополнительно концентрируют с использованием катионообменных смол. Например, в работе [4] описана методика с использованием смол DGA и Dowex 50×4, в которой элюат со смолы DGA (раствор 0.1 М HCl, объемом 2-3 см³) сконцентрировали с использованием смолы Dowex 50×4 до объема 200-400 мм³ (1 М CH₃COONH₄/HCl, pH 3.5-4.0). Также была описана методика (с использованием смол DGA и Dowex 50×4) [5], в которой для десорбции ^{44}Sc с катионообменной смолы был использован раствор альфа-гидроксиизобутирата натрия с концентрацией 0.1 моль/дм³ (pH 4.8). По сообщению авторов, выбранный ими

элюент характеризуется довольно высоким выходом десорбции ^{44}Sc со смолы Dowex 50×4 – $95 \pm 5\%$ (в 300 мм³ элюата).

Наработка ^{44}Sc с использованием ускорителей считается оптимальным методом, так как позволяет получать целевой изотоп с большой удельной активностью, однако требует наличия лабораторий радиохимического комплекса и дорогостоящих мишеней из ^{44}Ca . С исследовательской точки зрения, более предпочтительно применение генераторного метода, так как он не требует специальных условий в эксплуатации, а ядерно-физические характеристики генераторной пары (за 24 ч накапливается 98.5% от равновесной активности дочернего радионуклида) обеспечивают возможность ежедневного элюирования ^{44}Sc . В настоящее время, в литературе описаны генераторы на основе различных коммерчески доступных смол: анионообменной смолы Dowex 1×8, анионообменной смолы AG 1×8, гидроксаматной смолы ZR и гидратированного оксида циркония [6]. Анионообменная смола AG 1×8 была использована в генераторе с самой большой на сегодняшний день загрузкой материнского ^{44}Ti (185 МБк). Для его элюирования использовали смесь соляной и щавелевой кислот – 0.07 М H₂C₂O₄/0.005 М HCl_{aq} (20 см³, выход ^{44}Sc – 97%, количество элюирований – 54, проскок ^{44}Ti – $4 \times 10^{-4}\%$ и $8 \times 10^{-5}\%$ для 7 и 54 элюирования соответственно). В ходе настоящего исследования был использован генератор на основе твердофазного экстрагента TEVA (четвертичная аммониевая соль, Triskem International) [7]. Элюирование проводили ежедневно, 1 см³ раствора 0.1 М H₂C₂O₄ в 0.2 М HCl_{aq} (выход ^{44}Sc – $91 \pm 6\%$, проскок ^{44}Ti – $\leq 1.5 \times 10^{-5}\%$ для более 120 элюирований). За время проведения исследования (около одного года), фронт сорбции ^{44}Ti в колонке был стабилен. Как было показано [7], наличие в элюате генератора оксалат-ионов препятствует инкорпорированию ^{44}Sc в структуру векторных молекул, ввиду

чего необходимо проведение дополнительных процедур кондиционирования элюата. Например, для генератора на основе смолы AG 1×8 был предложен метод с использованием смолы AG 50W×8 [6]. ^{44}Sc сорбировали из раствора элюата генератора, а десорбцию проводили 3 см³ 0.25 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (рН 4), при этом выход десорбции составил 90.4%. Для генератора, используемого в данной работе, первоначально был выбран метод на основе хелатной смолы Presep PolyChelate (смола, иммобилизованная карбоксиметилированным пентаэтиленгексаминном – Wako Fudjifilm, Япония) и экстракционной смолы ТК221 (смесь дигликольамида и оксида фосфина), позволяющий провести конверсию раствора скандия-44 в 0.5 см³ 1 М AcONH_4 , с выходом $\geq 90\%$ от первоначальной активности элюата (с поправкой на распад). Но, к сожалению, смола Presep PolyChelate снята с производства, что приводит к необходимости разработки альтернативной методики кондиционирования. Основываясь на результатах предыдущих исследований, была предложена альтернативная методика катионообменного выделения ^{44}Sc с применением смолы Chromafix HR-XC. Также, в рамках разработки данной методики, были изучены новые растворы карбоновых кислот, которые могли бы заменить широко используемые растворы солей уксусной кислоты (AcONa и AcONH_4).

Экспериментальная часть

Растворы ^{44}Sc получали из радионуклидного генератора $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ [7]. Генератор был изготовлен из хроматографической колонки из полиэфирэфиркетона (ПЕЕК), длиной 150 мм и Ø2.1 мм (VICI Jour, Швейцария), с помещенной в неё навеской твердофазного экстрагента TEVA (Aliquat® 336). Загрузка ^{44}Ti в генератор проводилась по методике, описанной нами ранее [7]. Параметры генератора $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$: загрузка ^{44}Ti – 29 МБк; выход ^{44}Sc – $91 \pm 6\%$; проскок ^{44}Ti –

$< 1.5 \times 10^{-5}\%$; элюент – раствор 0.1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 0.2 М HCl_{aq} ; Объем элюента – 1 см³. Элюент данного состава является оптимальным для проведения эффективного разделения генераторной пары $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$, что было также показано нами ранее [7]. Для приготовления элюента использовали навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (щавелевой кислоты) которую растворяли в водном растворе 0.2 М HCl_{aq} (PanReac Quimica, Барселона, Испания).

Для определения оптимальных параметров сорбции ^{44}Sc на катионообменной смоле Chromafix HR-XC (Marcherey-Nagel, Дюрен, Германия) были проведены эксперименты в статических и динамических условиях.

Эксперименты в статических условиях заключались в определении массовых коэффициентов распределения $D_g(^{44}\text{Sc})$, в соответствии с методикой описанной Milan Marhol [8]. Значения коэффициентов были рассчитаны по уравнению (1):

$$D_g = \frac{A_0 - A_s}{A_s} \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

где A_0 – активность раствора до добавления сорбента, A_s – активность раствора после проведения сорбции и отделения сорбента, m – масса сорбента, V – объем раствора.

Эксперименты в динамических условиях были проведены с использованием хроматографических колонок ПЕЕК 50 мм × Ø2.1 мм (VICI Jour, Шенкон, Швейцария), в которые были помещены навески (53-55 мг) катионообменной смолы Chromafix HR-XC. Сорбцию ^{44}Sc проводили из различных водных растворов смесей щавелевой и соляной кислот, полученных путем разбавления элюата генератора водой. Для удаления остатков элюента, каждую колонку промывали 1 см³ этанола.

Для экспериментов по десорбции ^{44}Sc с катионообменной смолы, элюат генератора $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ предварительно декарбоксилировали [7], чтобы исключить влияние органических примесей на ре-

ультаты исследования. Процедуру декарбоксилирования проводили путем упаривания растворов элюата генератора в присутствии перекиси водорода (на 1 см³ элюата добавляли 300-400 мкл H₂O₂). После проведения данной процедуры получали растворы ⁴⁴Sc в 0.1 М HCl.

При определении оптимального состава и концентрации элюента для десорбции ⁴⁴Sc были использованы фармацевтически приемлемые растворы натриевых солей карбоновых кислот (растворы малата, сукцината, пирувата, лактата, пропионата и ацетата натрия) и раствор сравнения (альфа-гидроксиизобутират натрия) с концентрациями 0.2-1 М (pH 4.5). При проведении десорбции ⁴⁴Sc объем элюентов составил 1 см³.

Растворы ⁴⁴Sc, полученные после десорбции с катионообменной смолы Chromafix HR-XC, использовали для синтеза радиофармпрепаратов. Были выбраны прекурсоры PSMA-617 и DOTATATE (ABX, Радеберг, Германия). Синтез препаратов проводили в пробирке объемом 1.5 см³ (TermoFisher, Уолтем, США), помещенной в термостатируемый шейкер (Bioer MB-102, Ханчжоу, Китай). Процесс инкубирования был проведен в течение 30 минут при температуре 95°C. Все синтезы радиофармпрепаратов ([⁴⁴Sc]Sc-DOTATATE и [⁴⁴Sc]Sc-PSMA-617) проводили в растворах с pH 4.5, вне зависимости от выбранной натриевой соли карбоновой кислоты и ее концентрации. Анализ радиохимического выхода синтезируемых препаратов проводили методом тонкослойной хроматографии. Для этого использовали хроматографическую бумагу iTLC-SG (Agilent Technologies, США) и две хроматографические системы: водный раствор лимонной кислоты, с концентрацией 50 мкмоль/дм³ ($R_f < 0.1$ для меченного комплекса, а для свободного радионуклида – $0.67 < R_f < 1$) и раствор ацетата аммония, с концентрацией 1 моль/дм³, растворенного в равных объемах метанола и воды ($R_f > 0.73$ для

меченного комплекса, а для свободного радионуклида – $R_f < 0.1$).

Абсолютная активность растворов скандия-44 была измерена с помощью дозкалибратора Atomlab TM 500 (Biodex, Нью-Йорк, США). Измерение коэффициентов распределения было выполнено с использованием радиометра RFT 20046, (Veb Robotron-Messelektronik, Дрезден, ГДР). Радиометрическое сканирование пластин тонкослойной хроматографии осуществляли с помощью сканера MiniGITA Star (Raytest, Германия). На всех этапах исследования, экспериментальные данные были получены путем проведения не менее трех параллельных измерений.

Обсуждение результатов

Для кондиционирования растворов элюата генератора ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc был выбран метод катионообменного выделения с использованием катионообменной смолы Chromafix HR-XC (гидрофобный сферический сополимер полистирола и дивинилбензола с модификацией бензолсульфоновой кислоты) – аналога широко распространенной смолы Dowex 50W×8, ранее показавшей свою эффективность при выделении радионуклида ⁶⁸Ga [9].

В результате экспериментов в статических условиях были получены массовые коэффициенты распределения $D_g(^{44}\text{Sc})$ на смоле Chromafix HR-XC в зависимости от изменения концентраций щавелевой или соляной кислот (таблица 1) относительно начального состава элюата генератора. Экспериментальные данные показали, что раствор элюата генератора характеризуется низкой сорбцией ⁴⁴Sc ($D_g(^{44}\text{Sc}) 9 \pm 2$ см³/г), и для повышения сорбции радионуклида необходимо понизить концентрацию щавелевой кислоты, что следует из роста $D_g(^{44}\text{Sc})$ от 9 ± 1 до 766 ± 99 см³/г при уменьшении концентрации H₂C₂O₄ от 0.1 до 0.01 М соответственно. При этом понижение концентрации HCl не оказало существенного влияния на ве-

Таблица 1. Значение коэффициентов распределения ^{44}Sc на катионной смоле Chromafix HR-XC в зависимости от концентрации соляной и щавелевой кислот.

Table 1. The value of ^{44}Sc distribution coefficients on Chromafix HR-XC cationic resin depending on the concentration of hydrochloric and oxalic acids.

Состав образца		$D_g(^{44}\text{Sc})$, cm^3/g
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, моль/ dm^3	HCl , моль/ dm^3	
0.1	0.2	9 ± 2
0.05		43 ± 4
0.01		766 ± 99
0.1	0.1	9 ± 1
	0.05	8 ± 2
	0.01	12 ± 8
0.05	0.1	44 ± 2
0.02	0.04	268 ± 7
0.01	0.02	1062 ± 144
0.005	0.01	4301 ± 239

личину $D_g(^{44}\text{Sc})$. Для понижения концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ раствор элюата генератора разбавили водой. Из экспериментальных данных видно, что уже при разбавлении водой в 5 раз (до состава раствора $0.02 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4/0.04 \text{ M HCl}_{\text{aq}}$) была получена достаточно высокая сорбция ^{44}Sc ($D_g(^{44}\text{Sc}) 268 \pm 7 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Далее был проведен ряд экспериментов в динамических условиях, с использованием хроматографических колонок, заполненных катионообменной смолой. Сорбцию ^{44}Sc проводили из раствора элюата генератора и из растворов, полученных путем его разбавления водой (рис. 1). Как видно из экспериментальных данных, сорбция ^{44}Sc в элюате генератора ($0.1 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4/0.2 \text{ M HCl}_{\text{aq}}$) довольно низкая ($47 \pm 3\%$), что соотносится с данными экспериментов в статических условиях. Также из представленных данных видно, что при 5, 10 и 20-ти кратном разбавлении элюата была получена количественная сорбция ^{44}Sc ($\geq 99\%$). Это показывает, что несмотря на существенную разницу $D_g(^{44}\text{Sc})$ для 5-ти и 10-ти, 20-ти кратного разбавления элюата, повышение кратности разбавления выше 5 приведет только к увеличению рабочих объемов процесса кондиционирования и не позволит увеличить сорбцию ^{44}Sc . Таким образом, по совокупности полученных данных, для

проведения сорбции ^{44}Sc на смоле Chromafix HR-XC был выбран раствор $0.02 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4/0.04 \text{ M HCl}_{\text{aq}}$, полученный путем 5-ти кратного разбавления элюата генератора водой. Поскольку объем элюата составляет 1 cm^3 , разбавление в 5 раз не приводит к существенному увеличению рабочих объемов и приемлемо при проведении дальнейших манипуляций по синтезу РФП.

^{44}Sc с катионообменной смолы десорбировали раствором ацетата натрия, с концентрацией 1 M . Для определения оптимального значения pH в растворе, обеспечивающего максимально возможный выход десорбции ^{44}Sc со смолы, провели ряд экспериментов в статических условиях. В результате были получены следующие значения коэффициентов распределения ($D_g(^{44}\text{Sc})$, cm^3/g) на смоле Chromafix HR-XC: 84 ± 5 , 7 ± 1 , 12 ± 3 и 36 ± 4 для pH 3, 4, 5 и 6 соответственно. Экспериментальные данные показали, что при pH 4-4.5 наблюдается минимум сорбции ^{44}Sc на катионообменнике. Таким образом, значение pH 4.5 было определено как оптимальное для проведения максимально возможной десорбции ^{44}Sc со смолы Chromafix HR-XC раствором ацетата натрия с концентрацией 1 M . Эксперименты в динамических условиях проводили с использованием 1 cm^3 раствора,

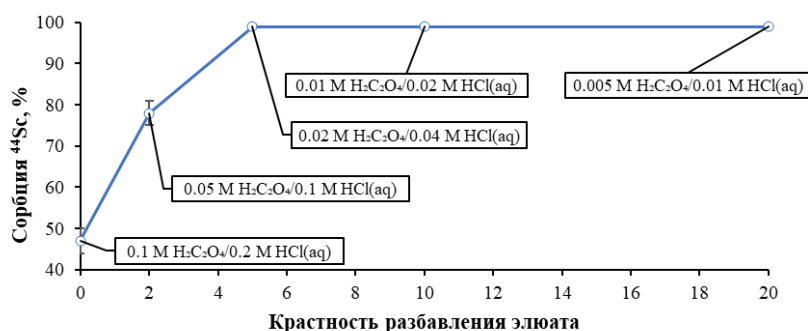


Рис. 1. Зависимость величины сорбции ⁴⁴Sc на смоле Chromafix HR-XC от кратности разбавления элюата генератора водой

Fig. 1. Dependence of the ⁴⁴Sc sorption value on Chromafix HR-XC resin on the multiplicity of dilution of the generator eluate with water

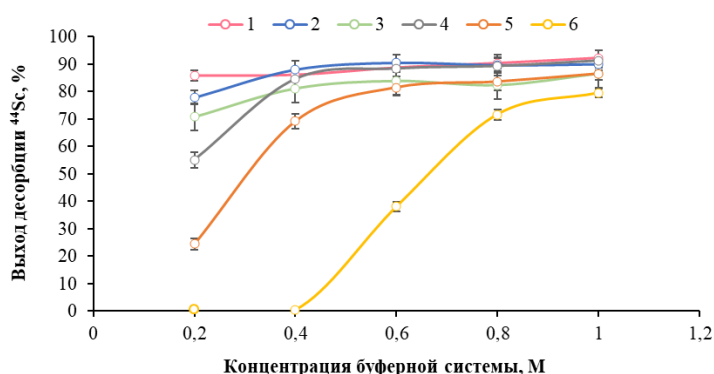


Рис. 2. Зависимость величины выхода десорбции ⁴⁴Sc с катионообменной смолы Chromafix HR-XC от концентрации растворов карбоновых кислот

1 – малат натрия; 2 – лактат натрия; 3 – альфа-гидроксиизобутират натрия; 4 – сукцинат натрия; 5 – пируват натрия; 6 – ацетат натрия

Fig. 2. Dependence of the desorption yield of ⁴⁴Sc from Chromafix HR-XC cation exchange resin on the concentration of carboxylic acid solutions.

1 – sodium malate; 2 – sodium lactate; 3 – sodium alpha-hydroxyisobutyrate; 4 – sodium succinate; 5 – sodium pyruvate; 6 – sodium acetate

при этом выход десорбции ⁴⁴Sc составил $79 \pm 2\%$. Важно отметить, что при проведении десорбции, скандий-44 получали в сравнительно небольшом объеме элюата (1 см^3), тогда как в методике на основе смолы AG 50W×8 [6] для элюирования авторы использовали 3 см^3 0.25 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (рН 4).

Далее был проведен ряд экспериментов по поиску альтернативных растворов для проведения десорбции скандия-44 с большей эффективностью. Были выбраны фармацевтически приемлемые растворы пирувата, лактата, сукцината, малата и пропионата натрия (с рН 4.5). Раствор альфа-гидроксиизобутирата (с

рН 4.5) был добавлен как раствор сравнения, поскольку в работе [5] для него указан высокий выход десорбции ⁴⁴Sc ($95 \pm 5\%$) уже при концентрации 0.1 M . Была сделана предварительная оценка элюирующей способности выбранных растворов натриевых солей карбоновых кислот. Для этого провели эксперименты в динамических условиях, с концентрациями растворов 1 M (рН 4). В результате проведенных экспериментов для растворов малата, лактата, альфа-гидроксиизобутирата, сукцината, пирувата, ацетата и пропионата натрия выход десорбции ⁴⁴Sc (%) составил 92 ± 3 , 90 ± 2 , 86 ± 2 , 91 ± 2 , 86 ± 4 , 79 ± 2 и 27 ± 2 соответственно. Как видно из экспериментальных данных,

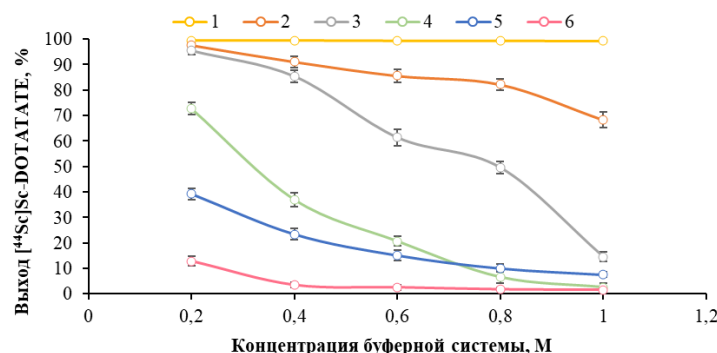


Рис. 3. Зависимость выхода препарата $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-DOTATATE}$ от концентрации растворов карбоновых кислот: 1 – ацетат натрия; 2 – пируват натрия; 3 – сукцинат натрия; 4 – альфа-гидроксиизобутират натрия; 5 – лактат натрия; 6 – малат натрия

Fig. 3. Dependence of the yield of $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-DOTATATE}$ on the concentration of carboxylic acid solutions: 1 – sodium acetate; 2 – sodium pyruvate; 3 – sodium succinate; 4 – sodium alpha-hydroxyisobutyrate; 5 – sodium lactate; 6 – sodium malate

практически все выбранные соединения, кроме раствора пропионата натрия ($27 \pm 2\%$), позволили добиться высокого выхода десорбции ^{44}Sc (max $92 \pm 3\%$ для раствора малата натрия). Раствор сравнения показал выход десорбции на уровне $86 \pm 2\%$, что в свою очередь плохо коррелирует с опубликованными ранее данными.

Дальнейшие эксперименты по десорбции ^{44}Sc проводились с растворами натриевых солей карбоновых кислот в интервале концентраций 0.2-1 М (pH 4.5 const). В результате была получена зависимость (рисунок 2) влияния разбавления водой используемых растворов на величину выхода десорбции ^{44}Sc . Как видно из экспериментальных данных, растворы карбоновых кислот можно разделить на две группы: обеспечивающие эффективную десорбцию даже при разбавлении до 0.2 М (на рис. 2 кривые 1-3), а также растворы, разбавление которых не позволяет проводить эффективную десорбцию ^{44}Sc (на рис. 2 кривые 4-5). В случае разбавления ацетата натрия до концентраций 0.2 и 0.4 моль/дм³ выход десорбции ^{44}Sc составил менее 1%. Также стоит отметить, что для раствора сравнения, альфа-гидроксиизобутирата натрия, было обнаружено существенное падение эффективности

десорбции при понижении концентрации. Например, при концентрации 0.2 М выход десорбции ^{44}Sc составил $71 \pm 4\%$, что значительно отличается от заявленного в работе [5] выхода десорбции ^{44}Sc $95 \pm 5\%$ при концентрации раствора 0.1 М. В результате полученных экспериментальных данных, было выявлено несколько перспективных растворов натриевых солей карбоновых кислот для проведения дальнейших экспериментов.

На заключительном этапе исследования были проведены эксперименты по синтезу радиофармацевтического препарата $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-DOTATATE}$ на основе полученных растворов ^{44}Sc в среде натриевых солей карбоновых кислот и проведена оценка их пригодности для эффективного применения в радиофармацевтике. Полученные данные представлены в виде зависимости (рис. 3) радиохимического выхода $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-DOTATATE}$ (количество прекурсора 14 нмоль) от концентрации используемых растворов. Сопоставляя результаты экспериментов по десорбции (рис. 2) и результаты синтеза $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-DOTATATE}$ видно, что растворы показавшие высокий выход десорбции на всём диапазоне концентраций оказались непригодны для проведения реакции мечения с высоким радиохими

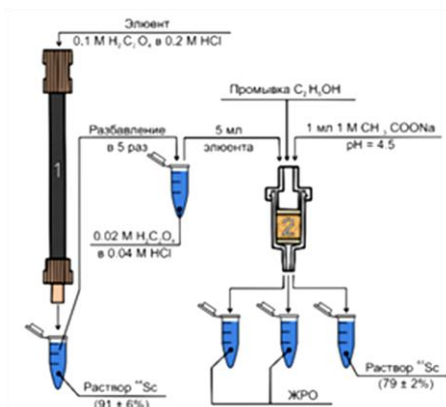


Рис. 4. Схема метода кондиционирования элюата $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ генератора на основе твердофазного экстрагента TEVA: 1 – радионуклидный генератор $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$; 2 – картридж со смолой Chromafix HR-XC

Fig. 4. Scheme of the $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ eluate conditioning method for a generator based on TEVA solid-phase extractant: 1 – $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ radionuclide generator; 2 – Chromafix HR-XC resin cartridge

ческим выходом ($\geq 95\%$). Наиболее вероятно, данный эффект связан с образованием в этих средах устойчивых форм ^{44}Sc , препятствующих его перелигандированию. В то же время, малоэффективные с точки зрения десорбции растворы натриевых солей карбоновых кислот, при сильном разбавлении, позволили получить РФП с высоким радиохимическим выходом ($95 \pm 2\%$ и $98 \pm 1\%$ для сукцината и пирувата натрия с концентрациями 0.2 М соответственно). Разбавление раствора ацетата натрия не повлияло на радиохимический выход препарата, и на всем диапазоне концентраций он составил $\geq 99\%$. В результате проведенных экспериментов, было выявлено, что растворы ацетата натрия являются наиболее эффективными для синтеза ^{44}Sc Sc-DOTATATE, поскольку характеризуются максимально возможным значением радиохимического выхода синтезируемых препаратов. Также был проведен синтез другого препарата на основе ^{44}Sc – ^{44}Sc Sc-PSMA-617. Реакция мечения была проведена в растворе ацетата натрия с концентрацией 1 М (pH 4.5) и с 4.8, 9.6 и 19.2 нмоль прекурсора, при этом радиохимический выход препаратов (%) составила 96 ± 1 , 97 ± 2 и ≥ 99 соответственно. Таким образом, по совокупности полученных данных, для конверсии

элюата генератора $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ методом катионообменного выделения на смоле Chromafix HR-XC был выбран раствор ацетата натрия, с концентрацией 1 М и pH 4.5.

Заключение

В результате проведенного исследования разработана технология кондиционирования элюата генератора $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ на основе твердофазного экстрагента TEVA (Рисунок 4). В рамках разработки данной технологии был проведен поиск новых растворов карбоновых кислот для получения радиофармпрепаратов на основе скандия-44 с высокой радиохимической чистотой. Полученные экспериментальные данные позволили выявить два новых раствора – растворы пирувата и сукцината натрия с концентрацией 0.2 М (pH 4.5). Однако их применение ограничено, поскольку данные растворы не позволяют получать радиофармацевтические препараты с максимально возможным радиохимическим выходом, а также для эффективной десорбции ^{44}Sc необходимо использование растворов с большей концентрацией. При этом дальнейшее изучение ^{44}Sc в данных средах представляется интересным при изучении альтернативных методик синтеза. Раствор ацетата натрия с концентрацией 1 М (pH 4.5) на

сегодняшний день является оптимальным для высокоэффективного инкорпорирования ^{44}Sc в структуру векторных молекул, в частности конъюгированных с хелатором DOTA.

Список литературы/References

1. Nelson B.J.B. Good practices for ^{68}Ga radiopharmaceutical production. *EJNMMI Radiopharm. Chem.* 2022; 7(1): 27. <https://doi.org/10.1186/s41181-022-00180-1>
2. Misiak R. ^{47}Sc production development by cyclotron irradiation of ^{48}Ca . *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017; 313(2): 429-434. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5321-z>
3. Mikolajczak R. Production of scandium radionuclides for theranostic applications: towards standardization of quality requirements. *EJNMMI Radiopharm. Chem.* 2021; 6(1): 19. <https://doi.org/10.1186/s41181-021-00131-2>
4. Müller C. Promises of Cyclotron-Produced ^{44}Sc as a Diagnostic Match for Trivalent β^- -Emitters: In Vitro and In Vivo Study of a ^{44}Sc -DOTA-Folate Conjugate. *J. Nucl. Med.* 2013; 54(12): 2168-2174. <https://doi.org/10.2967/jnumed.113.123810>
5. Kurakina E.S. Improved separation scheme for ^{44}Sc produced by irradiation of natCa targets with 12.8 MeV protons. *Nucl. Med. Biol.*

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2022; 104-105: 22-27. <https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2021.11.002>

6. Schmidt C.E. Current State of $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ Radionuclide Generator Systems and Separation Chemistry. *Curr. Radiopharm.* 2023; 16(2): 95-106. <https://doi.org/10.2174/187447101666622111154424>

7. Larenkov A.A., Makichyan A.G., Iatsenko V.N. Separation of ^{44}Sc from ^{44}Ti in the Context of A Generator System for Radiopharmaceutical Purposes with the Example of [^{44}Sc]Sc-PSMA-617 and [^{44}Sc]Sc-PSMA-I&T Synthesis. *Molecules.* 2021; 26(21): 6371. <https://doi.org/10.3390/molecules26216371>

8. Marhol M. Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Their Properties and Use in Inorganic Chemistry. Elsevier. Prague, Czech Republic, 1982: 14: 586.

9. Larenkov A.A., Bruskin A.B., Kodina G.E. Preparation of highly purified ^{68}Ga solutions via ion exchange in hydrochloric acid-ethanol mixtures. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015; 305(1): 147-160. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4089-2>

Информация об авторах / Information about the authors

П.А. Мирошин – инженер лаборатории технологий и методов контроля радиофармпрепаратов, аспирант кафедры лучевой диагностики с курсом радиологии, МБУ ИНО ФГБУ ГНЦ ФМБЦ имени А.И. Бурназяна ФМБА России. Москва, Россия

А.А. Ларенков – к.х.н., зав. отделом радиационных технологий медицинского назначения, ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России. Москва, Россия

P.A. Miroshin – engineer of the Laboratory of Radiopharmaceuticals Technology and Control Methods, postgraduate student of the Department of Radiologic Diagnostics with a course of radiology, State Research Center-Burnasyan Federal Medical Biophysical Center of Federal Medical Biological Agency, Moscow, Russia, ORCID: 0009-0000-1120-9991, e-mail: mpa98@yandex.ru

A.A. Larenkov – Ph.D (chemistry), Head of the Department of Radiation Technologies for Medical Use, State Research Center-Burnasyan Federal Medical Biophysical Center of Federal Medical Biological Agency, Moscow, Russia, ORCID: 0000-0003-4810-4346, mail: alarenkov@fmbcfmba.ru

Статья поступила в редакцию 02.07.2024; одобрена после рецензирования 23.09.2024; принята к публикации 02.10.2024.

The article was submitted 02.07.2024; approved after reviewing 23.09.2024; accepted for publication 02.10.2024.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723:577.112.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12793

Исследование сорбции гистидина сульфозетилированными аминополимерами с последующим определением методом лигандообменного капиллярного электрофореза

Владислав Александрович Ильин¹, Анастасия Андреевна Голота¹,
Юлия Сергеевна Петрова¹, Елена Леонидовна Лебедева¹,
Александр Викторович Пестов^{1,2}, Людмила Константиновна Неудачина¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия, vladislav.ilin@urfu.ru

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Аннотация. Работа посвящена разработке методики электрофоретического определения аминокислот и исследованию сорбции гистидина материалами на основе хитозана со степенью сульфозетилирования 0.5 (СЭХ 0.5), полиэтиленimina со степенью сульфозетилирования 0.34 (СЭПЭИ 0.34) и полиаминостирола со степенями сульфозетилирования 0.5 (СЭПАС 0.5) и 1.5 (СЭПАС 1.5). Разработку методики электрофоретического разделения и определения аминокислот (аланина, γ -аминомасляной кислоты, аргинина, аспарагина, аспарагиновой кислоты, валина, глицина, гистидина, глутаминовой кислоты, серина, метионина, лизина, лейцина, изолейцина, орнитина, оксипролина, треонина, тирозина, триптофана, фенилаланина) проводили с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105М». В результате проведенных исследований оптимизированы следующие условия разделения аминокислот: длина волны детектирования, температура, время и способ ввода пробы, pH и природа фонового электролита, концентрация β -циклодекстрина. Разработанная методика позволяет осуществлять разделение и определение 12 аминокислот при их совместном присутствии в растворе и определение всех 20 исследуемых аминокислот при их индивидуальном присутствии в растворе. Рассчитаны значения пределов определения и пределов обнаружения исследуемых аминокислот методом лигандообменного капиллярного электрофореза в оптимизированных условиях; определены концентрационные диапазоны линейности градуировочных зависимостей.

Влияние pH аммиачно-ацетатного буферного раствора в диапазоне от 4.0 до 10.0 на сорбцию гистидина сульфозетилированными аминополимерами исследовано методом ограниченного объема при исходной концентрации аминокислоты $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (масса сорбента 0.02 г, объем раствора 10.0 см³). Установлено, что при сорбции гистидина СЭХ 0.5 и СЭПЭИ 0.34 количественного извлечения не наблюдается. Извлечение аминокислоты СЭПАС 1.5 в натриевой форме является максимальным при pH 4.0 и составляет 21%. Степень извлечения аминокислоты СЭПАС 1.5 в медной форме увеличивается с ростом pH и достигает максимального значения, равного 93%, при pH 9.0-10.0. Равновесие сорбции гистидина СЭПАС 0.5 в медной форме и СЭПАС 1.5 в медной форме при pH 9.0 устанавливается в течение 30 минут контакта фаз.

Ключевые слова: сорбция, аминокислоты, гистидин, аминополимеры, капиллярный электрофорез

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Для цитирования: Ильин В.А., Голота А.А., Петрова Ю.С., Лебедева Е.Л., Пестов А.В. Неудачина Л.К. Исследование сорбции гистидина сульфозетилированными аминополимерами с последующим определением методом лигандообменного капиллярного электрофореза // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 1. С. 45-55. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12793>

Original article

A study of histidine sorption by sulfoethylated aminopolymers with subsequent determination by ligand exchange capillary electrophoresis method

Vladislav A. Ilin¹✉, Anastasia A. Golota¹, Julia S. Petrova¹, Elena L. Lebedeva¹, Alexander V. Pestov^{1,2}, Ludmila K. Neudachina¹

¹Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation, vladislav.ilin@urfu.ru✉

²I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IOS UB RAS), Ekaterinburg, Russian Federation

Abstract. The work is devoted to the development of a technique for the electrophoretic determination of amino acids and the study of the sorption of histidine by materials based on chitosan with a degree of 0.5 sulfoethylation (SEC 0.5), polyethylenimine with a degree of 0.34 sulfoethylation (SEPEI 0.34) and polyamine with degrees of 0.5 sulfoethylation (SEPAS 0.5) and 1.5 (SEPAS 1.5). The development of a technique for the electrophoretic separation and determination of amino acids (alanine, γ -aminobutyric acid, arginine, asparagine, aspartic acid, valine, glycine, histidine, glutamic acid, serine, methionine, lysine, leucine, isoleucine, ornithine, oxyproline, threonine, tyrosine, tryptophan, phenylalanine) was carried out using a capillary monitoring system. electrophoresis "Kapel-105M". As a result of the conducted research, the following conditions for the separation of amino acids were optimized: detection wavelength, temperature, time and method of sample injection, pH and nature of the background electrolyte, concentration of β -cyclodextrin. The developed technique allows for the separation and determination of 12 amino acids when they are present together in solution and the determination of all 20 amino acids under study when they are individually present in solution. The values of the limits of determination and limits of detection of the studied amino acids by ligand exchange capillary electrophoresis under optimized conditions are calculated; concentration ranges of linearity of calibration dependences are determined.

The effect of the pH of an ammonia-acetate buffer solution in the range from 4.0 to 10.0 on the sorption of histidine by sulfoethylated aminopolymers was studied by the limited volume method at an initial amino acid concentration of $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ (sorbent weight 0.02 g, solution volume 10.0 cm³). It was found that no quantitative extraction was observed during the sorption of histidine SEC 0.5 and SEPEI 0.34. Extraction of the amino acid SEPAS 1.5 in the sodium form is maximal at pH 4.0 and amounts to 21%. The degree of extraction of the amino acid SEPAS 1.5 in copper form increases with increasing pH and reaches a maximum value of 93% at pH 9.0-10.0. The equilibrium of histidine sorption of SEPAS 0.5 in copper form and SEPAS 1.5 in copper form at pH 9.0 is established within 30 minutes of phase contact.

Keywords: sorption, amino acids, histidine, aminopolymers, capillary electrophoresis

Acknowledgements: the research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the Development Program of the Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin in accordance with the program of strategic academic leadership "Priority 2030".

For citation: Ilin V.A., Golota A.A., Petrova Ju.S., Lebedeva E.L., Pestov A.V., Neudachina L.K. A study of histidine sorption by sulfoethylated aminopolymers with subsequent determination by ligand exchange capillary electrophoresis method. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(1): 45-55. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12793>

Введение

Аминокислоты (АК) являются основными компонентами белков и служат источником энергии. Эти соединения, а также их производные – одни из наиболее важных метаболитов для живых систем, и их количественное определение является основной задачей для клинических и биохимических лабораторий [1].

Быстрое и эффективное определение концентрации АК в сложных матрицах представляет широкий интерес в пищевой химии и промышленности [2, 3]. Определение уровня свободных АК играет важную роль в обеспечении качества и безопасности многих пищевых продуктов [4].

Определение АК в сложных матрицах является нетривиальной задачей, поскольку их молекулы сильно полярны и не имеют хромофорных групп [5]. По этой причине наиболее часто для определения АК используются гибридные методы, позволяющие осуществлять не только определение, но и разделение анализов: высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [6], газовая хроматография (ГХ) [7] и капиллярный электрофорез (КЭ) [8]. Традиционным аналитическим методом, используемым для определения свободных АК, является ионообменная хроматография с последующей дериватизацией нингидрином [5].

L-гистидин выполняет особую роль в поддержании pH внутренней среды организма за счет буферных свойств, хелатирования ионов металлов и выступает в качестве поглотителя активного кислорода [9].

КЭ считается эффективным методом разделения АК и пептидов в образцах сложного состава [10]. По сравнению с хроматографическими методами анализа КЭ характеризуется высокой эффективностью разделения, экспрессностью анализа и не требует использования токсичных органических растворителей и дорогостоящих хроматографических колонок. Однако недостаточная в ряде случаев чувствительность и селективность КЭ определяет необходимость использования сорбционных методов разделения и концентрирования. Выбор условий сорбционно-электрофоретического определения АК предполагает как оптимизацию методики электрофоретического анализа, так и выявление наиболее эффективных сорбционных материалов и условий сорбционного эксперимента.

Ранее [11] нами разработана методика разделения и определения 13 АК из 20, исследуемых в настоящей работе, методом капиллярного зонного электрофореза. Одним из перспективных способов решения проблемы электрофоретического разделения АК является вариант с

использованием принципов лиганодообменного капиллярного электрофореза (ЛОКЭ) [12, 13], основанного на образовании лабильных комплексов между металлом-комплексобразователем и определяемыми веществами.

Настоящая работа продолжает исследования сорбции АК полиамфолитами. Цель работы – изучение сорбции гистидина сульфэтилированными аминополимерами с последующим определением методом ЛОКЭ. Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи: 1) оптимизация условий разделения АК методом ЛОКЭ; 2) исследование влияния различных факторов (природы матрицы сорбента, pH, времени контакта фаз) на сорбцию гистидина сульфэтилированными аминополимерами.

Экспериментальная часть

Исходные растворы 20 АК (аланина, γ -аминомасляной кислоты, аргинина, аспарагина, аспарагиновой кислоты, валина, глицина, гистидина, глутаминовой кислоты, серина, метионина, лизина, лейцина, изолейцина, орнитина, оксипролина, треонина, тирозина, триптофана, фенилаланина) с концентрацией 10^{-2} моль/дм³ готовили из реагентов квалификации не ниже «х.ч.». Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходных.

Регистрацию электрофореграмм (ЭФГ) проводили на системе капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Люмэкс», Россия) с немодифицированным кварцевым капилляром (внутренний диаметр 75 мкм, эффективная длина 50 см, общая длина 60 см), УФ-детектором, позволяющим проводить измерения оптической плотности в диапазоне длин волн (λ) 190-400 нм, и источником высокого напряжения переменной полярности. Пробу вводили гидродинамически в течение 3-10 с при давлении (р) 30-50 мбар и электрокинетически в течение 5 с и напряжении (U) +15 кВ. Анализ проводили при температуре (Т) термостатирования капилляра 20-30°C и величине

рабочего напряжения +25 кВ. Между анализами капилляр промывали фоновым электролитом (ФЭ) в течение 3 минут. В качестве ФЭ использовали аммиачно-ацетатный буферный раствор (ААБР) (рН 4.0-8.0, 10-40 ммоль/дм³ CH₃COOH) с добавлением ионов меди (II) (1-10 ммоль/дм³ CuSO₄) и β-циклодекстрина (1-8 ммоль/дм³ β-ЦД). Достигали необходимого значения рН ФЭ, добавляя разбавленный раствор аммиака. Значение рН растворов контролировали с помощью иономера И-160МИ, снабженного стеклянным электродом ЭС-10601/7 и хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3.1 (ΔрН=±0.05).

В качестве сорбционных материалов исследованы полиаминоэтирол со степенью сульфозетилирования 0.5 (СЭПАС 0.5) и 1.5 (СЭПАС 1.5) [14], сшитый глутаровым альдегидом хитозан со степенью сульфозетилирования 0.5 (СЭХ 0.5) [15] и сшитый диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля полиэтиленимин со степенью сульфозетилирования 0.34 (СЭПЭИ 0.34) [16].

Сорбцию гистидина сульфозетилированными аминополимерами в натриевой форме исследовали методом ограниченного объема в диапазоне рН 4.0-10.0, создаваемом ААБР. Исходная концентрация аминокислоты составляла 1·10⁻⁴ моль/дм³, масса сорбента – 0.02 г, объем раствора – 10.0 см³, время контакта фаз – 5 часов. Концентрацию гистидина в растворах до и после сорбции определяли методом ЛОКЭ в оптимизированных условиях. По полученным данным рассчитывали значения степени извлечения аминокислоты (*R*, %), и сорбции (*a*, мкмоль/г).

В идентичных условиях исследована сорбция гистидина сульфозетилированными аминополимерами в медной форме. Для получения 0.05 г сорбента в медной форме помещали его в 50 см³ 0.1 моль/дм³ раствора CuSO₄, оставляли на сутки при периодическом перемешивании, разделяли фазы фильтрованием,

промывали сорбент на фильтре дистиллированной водой и оставляли сушиться на воздухе.

Обсуждение результатов

Оптимизация условий электрофоретического разделения АК. Проба для разделения представляла собой водный раствор смеси всех 20 исследуемых АК с концентрацией 1·10⁻⁴ моль/дм³. В качестве исходных были выбраны следующие параметры анализа: *T*=20°C, *U*=+25 кВ, ввод пробы в течение 3 с при давлении 30 мбар. Состав ФЭ: ААБР с добавлением сульфата меди (II) (C_{CH₃COOH}=19 ммоль/дм³, C_{CuSO₄}=1.25 ммоль/дм³) [17].

Для выбора оптимальной длины волны детектирования с помощью системы капиллярного электрофореза «Капель-105М» записаны спектры поглощения водных растворов АК с концентрацией 1.1·10⁻³ моль/дм³ в присутствии эквивалентного количества ионов меди (II) относительно дистиллированной воды. Для детектирования АК выбрана длина волны 210 нм как отвечающая наибольшей чувствительности определения.

Исследованы два способа ввода пробы: гидродинамический (*p* = 30 мбар, *t* = 3 с) и электрокинетический (*U* = +15 кВ, *t* = 5 с). Установлено, что при электрокинетическом вводе пробы не удается достичь необходимой селективности разделения аналитов. Также данный способ не позволяет детектировать АК, мигрирующие после электроосмотического потока (глутаминовую, аспарагиновую и γ-аминомасляную кислоты). Поэтому для дальнейшего анализа нами выбран гидродинамический способ ввода пробы.

Для определения оптимального значения времени ввода пробы были записаны ЭФГ при вводе пробы в течение 3, 5 и 10 с. Установлено, что с увеличением времени ввода пробы размер пиков пропорционально растет, однако снижается селек-

тивность разделения. В качестве оптимального времени ввода пробы было выбрано значение 5 с.

Для оптимизации температуры термостатирования капилляра были сняты ЭФГ смеси АК при 20, 25 и 30°C. Увеличение температуры приводит к сокращению времен миграции пиков, что снижает селективность разделения АК. По этой причине для дальнейших исследований выбрано температура 20°C.

Исследовано влияние кислотности ФЭ на селективность разделения пиков АК в диапазоне pH от 4.0 до 8.0. Установлено, что наибольшее количество пиков на ЭФГ наблюдается при pH 5.5-5.7.

Влияние концентрации аммиачно-ацетатного ФЭ на селективность разделения АК исследовали в диапазоне концентраций уксусной кислоты от 10 до 40 ммоль/дм³. Для всех АК наблюдается увеличение времени миграции с увеличением концентрации уксусной кислоты. Наибольшая селективность разделения АК наблюдается при концентрации кислоты 12 ммоль/дм³.

Концентрация иона-комплексобразователя также может оказывать влияние на времена миграции аналитов и селективность их разделения [17, 18]. Следует учитывать, что увеличение концентрации иона-комплексобразователя приводит к росту величины силы тока во время анализа, вследствие чего происходит перегревание раствора и прекращение анализа. Для выявления зависимости времени миграции пиков и селективности их разделения от концентрации иона-комплексобразователя были сняты ЭФГ смеси АК с концентрацией сульфата меди (II) в ФЭ от 1 до 10 ммоль/дм³. Установлено, что концентрации 5 ммоль/дм³ сульфата меди (II) достаточно для разделения АК.

Повысить селективность разделения АК в КЭ можно за счёт комплексобразования с органическими реагентами. Одним из перспективных реагентов для раз-

деления ароматических аминокислот является β-ЦД [19, 20], который способен образовывать с некоторыми АК соединения включения, обладающие разными электрофоретическими подвижностями.

Авторами статьи [21], изучавшими разделение АК в схожих условиях, было обнаружено, что с увеличением концентрации β-ЦД увеличивается селективность разделения тирозина, триптофана и фенилаланина, однако при концентрации β-ЦД 8 ммоль/дм³ эта зависимость выходит на плато и дальнейшего улучшения селективности разделения не наблюдается. Поэтому для эксперимента был выбран интервал концентраций β-ЦД от 1 до 8 ммоль/дм³.

Установлено, что введение β-ЦД позволяет отделить ароматическую аминокислоту фенилаланин от алифатической аминокислоты метионина уже при концентрации β-ЦД 5 ммоль/дм³. В то же время разделение тирозина и триптофана, которые регистрируются на ЭФГ в виде одного пика, не было достигнуто, что можно объяснить схожестью строения данных аминокислот.

После подбора оптимизированных условий получена ЭФГ водной смеси 20 АК, представленная на рисунке 1.

В оптимизированных условиях на ЭФГ удалось получить 16 отдельных пиков, 12 из которых соответствуют комплексным соединениям индивидуальных аминокислот. В таблице 1 приведены диапазоны линейности градуировочных графиков, а также значения пределов обнаружения и определения всех исследуемых кислот.

В целом разработанная методика характеризуется более широким диапазоном линейности градуировочных графиков и низкими пределами обнаружения и определения по сравнению с методикой, основанной на методе КЗЭ [11], использование которой позволяет получить 13 отдельных пиков АК на ЭФГ. Селективность и чувствительность определения

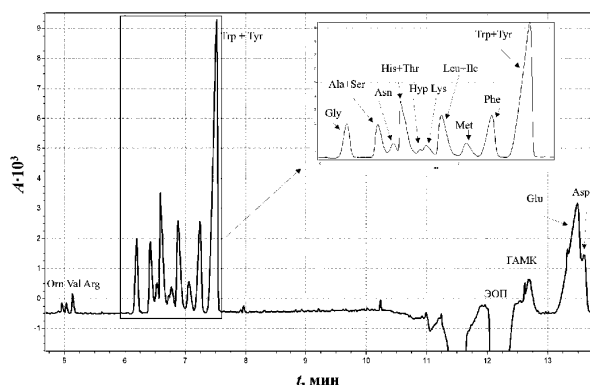


Рис. 1. ЭФГ водного раствора смеси АК. $C_{AK} = 10^{-4}$ моль/дм³. Ввод пробы 5 с, 30 мбар.
 $U = +25$ кВ, $\lambda = 210$ нм, $T = 20$ °С. ФЭ: ААБР, pH = 5.65, $C_{CH_3COOH} = 12$ ммоль/дм³,
 $C_{CuSO_4} = 5$ ммоль/дм³, $C_{\beta\text{-ЦД}} = 5$ ммоль/дм³

Fig. 1. EFG of an aqueous solution of a mixture of AK. $SAK = 10^{-4}$ mol/dm³. Sample input is 5 s, 30 mbar. $U = +25$ kV, $\lambda = 210$ nm, $T = 20^\circ\text{C}$. FE: AABR, pH=5.65, $C_{CH_3COOH} = 12$ mmol/dm³, $C_{CuSO_4} = 5$ mmol/dm³, $C_{\beta\text{-CD}} = 5$ mmol/dm³

Таблица 1. Диапазоны линейности градуировочных графиков, значения пределов обнаружения (LOD) и пределов определения (LOQ) исследуемых аминокислот
Table 1. Lineary ranges of calibration graphs, values of detection limits (LOD) and detection limits (LOQ) of the studied amino acids

Аминокислота	Диапазон линейности, мкмоль/дм ³	LOD, мкмоль/дм ³	LOQ, мкмоль/дм ³
Аланин	0.12-100	0.3	2.2
Аминомасляная кислота	5.30-100	5.3	52.2
Аргинин	1.00-100	2.7	6.2
Аспарагин	5.40-100	5.2	9.6
Аспарагиновая кислота	2.70-100	4.7	9.1
Валин	0.8-100	0.3	0.8
Гистидин	0.81-100	3.9	24.0
Глицин	2.20-100	0.1	5.2
Глутаминовая кислота	0.81-100	1.0	5.9
Изолейцин	2.00-500	4.8	7.7
Лейцин	2.70-100	1.4	7.7
Лизин	1.10-100	0.7	1.5
Метионин	1.00-100	1.6	4.3
Оксипролин	0.20-100	0.5	1.8
Орнитин	9.00-100	0.3	19.0
Серин	0.8-20	0.8	1.8
Тирозин	1.40-170	2.5	6.9
Треонин	2.70-100	2.5	9.0
Триптофан	0.10-100	0.1	0.4
Фенилаланин	0.80-100	0.9	3.1

АК потенциально можно повысить с использованием сорбционного разделения и концентрирования.

Исследование сорбции гистидина сульфозетилированными аминополимерами.
Выбор данной аминокислоты в качестве объекта исследования обусловлен, во-

первых, невозможностью её определения в оптимизированных условиях в присутствии треонина, во-вторых, низким значением предела определения, позволяющим исследовать сорбцию при относительно невысоких концентрациях аминокислоты в растворе.

Таблица 2. Степень извлечения (R) гистидина сульфозетилированными аминополимерами в натриевой и медной формах после 5 часов контакта фаз

Table 2. Degree of extraction (R) of histidine by sulfoethylated aminopolymers in sodium and copper forms after 5 hours of phase contact

pH	R , %							
	СЭХ 0.5		СЭПЭИ 0.34		СЭПАС 0.5		СЭПАС 1.5	
	Na ⁺	Cu ²⁺	Na ⁺	Cu ²⁺	Na ⁺	Cu ²⁺	Na ⁺	Cu ²⁺
4.0	1.1	0.3	0.0	0.1	53	56	21	79
5.0	1.0	0.0	0.0	0.2	27	76	9.2	84
6.0	4.1	1.0	0.0	0.9	16	83	9.3	89
7.0	4.4	6.7	1.2	2.3	12	87	8.5	89
8.0	0.2	0.0	0.0	0.0	9.0	89	8.1	89
9.0	0.9	0.0	0.0	3.0	4.0	92	7.0	93
10.0	3.0	9.2	15	26	—	—	18	94

Предварительно изучена стабильность параметров пика гистидина на ЭФГ. Установлено, что высота и площадь пика остаются стабильными в течение как минимум 5 часов.

Сорбцию гистидина из раствора с концентрацией $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ сульфозетилированными аминополимерами (СЭХ, СЭПАС и СЭПЭИ) в натриевой и медной формах исследовали при значениях pH ААБР от 4.0 до 10.0 в течение 5 часов контакта фаз. Полученные степени извлечения приведены в таблице 2.

Установлено, что по сравнению с другими сорбентами в натриевой форме наибольшую степень извлечения АК обеспечивает СЭПАС. Это может объясняться меньшей молекулярной массой звена СЭПАС (в отличие от СЭХ) и благоприятным расположением функциональных групп в его составе. Стоит отметить, что большее сродство СЭПАС к гистидину по сравнению с СЭХ и СЭПЭИ может объясняться стэкинг-взаимодействием ароматических фрагментов в составе матрицы и в структуре АК. Помимо этого, сорбенты СЭХ 0.5 и СЭПЭИ 0.34 подвергались предварительной сшивке. Это могло привести к снижению гибкости полимерной матрицы, и, следовательно, к затруднению взаимодействия гистидина с сульфозетильными группами, а также к уменьшению количества свободных функциональных групп.

Как видно из таблицы 2, степень извлечения АК СЭПАС в натриевой форме (Na⁺) уменьшается с ростом pH. В интервале pH 4.0-6.0 гистидин благодаря наличию имидазольной группировки находится в виде положительно заряженной частицы [22]. Вследствие чего происходит извлечение АК за счет электростатического взаимодействия с сульфогруппами в составе сорбента. С увеличением pH раствора происходит депротонирование гистидина [23], что приводит к уменьшению сорбции АК. Также известно, что pK_a исследуемых сорбентов принимают значения в диапазоне от 6.08 до 6.62 [24-26]. В данном случае можно утверждать, что не менее 50% аминогрупп в составе матрицы находится преимущественно в протонированной форме при значениях pH от 4.0 до 6.0. Поэтому можно предположить, что гистидин извлекается за счет электростатического взаимодействия депротонированной карбоксильной группы с протонированной аминогруппой в составе матрицы сорбента.

В этом же интервале кислотности увеличение степени модифицирования сорбента приводит к уменьшению сорбции АК. Можно предположить, что с ростом количества сульфогрупп в составе матрицы возрастает электростатическое отталкивание между ними и депротонированными карбоксильными группами гистидина.

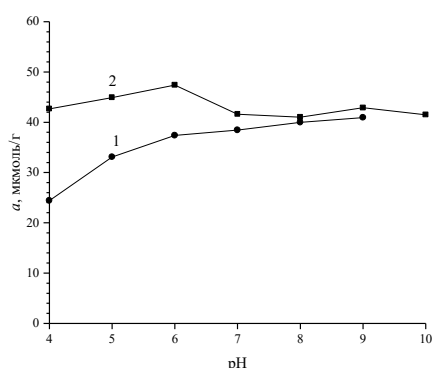


Рис. 2. Зависимость сорбции гистидина СЭПАС 0.5 (Cu^{2+}) (1) и СЭПАС 1.5 (Cu^{2+}) (2) от кислотности среды (ААБР). Условия эксперимента: $C_{\text{His}} = 10^{-4}$ моль/дм³, $m = 0.0200$ г, $V = 10.0$ см³, $\tau = 5$ ч.

Fig. 2. The dependence of the histidine sorption of SEPAS 0.5 (Cu^{2+}) (1) and SEPAS 1.5 (Cu^{2+}) (2) on the acidity of the medium (AABR). Experimental conditions: $C_{\text{His}} = 10^{-4}$ mol/dm³, $m = 0.0200$ g, $V = 10.0$ cm³, $\tau = 5$ h.

Известно, что АК способны образовывать устойчивые комплексные соединения с переходными металлами благодаря наличию донорных атомов азота и кислорода [27]. Ранее [11] нами показано, что перевод СЭХ 1.0 в медную форму позволяет значительно повысить степень извлечения аргинина за счет смешаннолигандного комплексообразования. Поэтому в настоящей работе также изучена сорбция АК сульфотилованными аминополимерами в медной форме. Как видно из таблицы 2, гистидин СЭХ 0.5 (Cu^{2+}) и СЭПЭИ 0.34 (Cu^{2+}) практически не извлекается, как и при использовании данных сорбентов в натриевой форме. Ранее показано [16], что СЭПЭИ обладает наибольшим сродством по отношению к ионам меди (II) по сравнению с СЭХ и СЭПАС, в результате чего возникает высокая конкуренция между аминогруппами в структуре СЭПЭИ и гистидином в образовании комплексных соединений с ионами меди (II).

При использовании СЭПАС 0.5 (Cu^{2+}) и СЭПАС 1.5 (Cu^{2+}) (рис. 2) наблюдаются существенно более высокие показатели

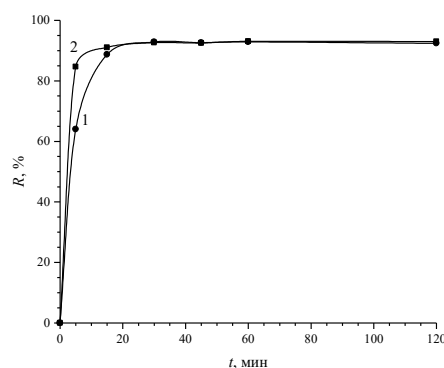


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции гистидина СЭПАС 0.5 (Cu^{2+}) (1) и СЭПАС 1.5 (Cu^{2+}) (2). Условия эксперимента: $m = 0.0200$ г, $V = 10.0$ см³, $C_{\text{His}} = 10^{-4}$ моль/дм³, ААБР, pH 9.0, скорость перемешивания 170 об/мин.

Fig. 3. Kinetic curves of histidine sorption of SEPAS 0.5 (Cu^{2+}) (1) and SEPAS 1.5 (Cu^{2+}) (2). Experimental conditions: $m = 0.0200$ g, $V = 10.0$ cm³, $C_{\text{His}} = 10^{-4}$ mol/dm³, AABR, pH 9.0, mixing speed 170 rpm.

степени извлечения АК. Это связано с тем, что гистидин извлекается за счет образования устойчивого комплекса с ионами меди (II), которые связаны с функциональными амино- и сульфогруппами в составе сорбента. С ростом pH буферного раствора происходит увеличение степени извлечения гистидина. Это можно объяснить тем, что увеличивается степень депротонирования аминогрупп в составе гистидина и сорбента, соответственно, увеличивается выход комплекса, образуемого ионами меди (II) в фазе СЭПАС с АК. Аналогичный характер имеет и полученная нами ранее зависимость сорбции аргинина от pH СЭХ 1.0 [11]. В условиях эксперимента при 5 часах контакта фаз максимальные значения степени извлечения гистидина СЭПАС 0.5 (Cu^{2+}) и СЭПАС 1.5 (Cu^{2+}) достигли 94%. В диапазоне pH 4.0-6.0 увеличение степени модифицирования сорбента приводит к возрастанию сорбции АК. В целом перевод сорбента в медную форму позволяет увеличить степень извлечения гистидина.

Для уточнения времени установления равновесия сорбции гистидина исследована кинетика сорбции СЭПАС (Cu^{2+}) при pH 9.0, в условиях, соответствующих максимальному значению степени извлечения. Полученные кинетические кривые сорбции гистидина приведены на рисунке 3.

Установлено, что равновесие сорбции в условиях эксперимента устанавливается в течение 30 минут контакта фаз. Степень извлечения аминокислоты при этом достигает 93 %.

Заключение

Разработана чувствительная, экспрессная методика разделения и определения 12 аминокислот методом ЛОКЭ. Оценены значения пределов обнаружения и определения аминокислот. Установлены закономерности влияния pH аммиачно-ацетатного буферного раствора на сорбцию гистидина сорбентами на основе

сульфоэтилированных хитозана, полиэтиленimina и полиаминостирола: в экспериментальных условиях максимальная степень извлечения аминокислоты СЭПАС 1.5 в натриевой форме достигается при pH 4.0 и составляет 21%, а сорбция гистидина СЭХ 0.5 и СЭПЭИ 0.34 незначительна во всем диапазоне pH. Показано, что использование СЭПАС в медной форме позволяет существенно увеличить степень извлечения гистидина до 93% при pH 9.0. Равновесие сорбции гистидина СЭПАС 1.5 в медной форме при данном значении pH устанавливается в течение 30 минут контакта фаз.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Ezerskaya A.A., Pivovarov M.L. Kapillyarnyi elektroforez: osnovnye printsipy, primeneniye v farmatsevticheskom analize. *Vestnik farmatsii*. 2019; 83: 35-44.
2. Yakuba Yu.F. Sistemnyi podkhod k opredeleniyu osnovnykh aminokislot v produktakh pererabotki plodov i vinograda. *Plodovodstvo i vinogradarstvo Yuga Rossii*. 2015; 32: 168-180.
3. Zipaev D.V., Tulina A.A., Kozhukhov A.N. Ispol'zovanie metoda kapillyarnogo elektroforeza v otsenke pishchevykh produktov i napitkov. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologii*. 2020; 82(1): 82-87. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2020-1-82-87>
4. Omar M.M.A., Elbashir A.A., Schmitz O.J. Capillary electrophoresis method with UV-detection for analysis of free amino acids concentrations in food. *Food Chemistry*. 2017; 214: 300-307. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.060>
5. Lorenzo M.P., Navarrete A., Balderas C., Garcia A. Optimization and validation of

- a CE-LIF method for amino acid determination in biological samples. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2013; 73: 116-124. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2012.03.017>
6. Cui Y., Jiang Z., Sun J., Yu J., Li M., Li M., Liu M., Guo X. Enantiomeric purity determination of (L)-amino acids with pre-column derivatization and chiral stationary phase: Development and validation of the method. *Food Chemistry*. 2014; 158: 401-407. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.133>
7. Mustafa A., Åman P., Andersson R., Kamal-Eldin A. Analysis of free amino acids in cereal products. *Food Chemistry*. 2007; 105(1): 317-324. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.11.044>
8. Poinot V., Bayle C., Couderc F. Recent advances in amino acid analysis by capillary electrophoresis. *Electrophoresis*. 2003; 24(22-23): 4047-4062. <https://doi.org/10.1002/elps.200305692>
9. Holeček M., Histidine in Health and Disease: Metabolism, Physiological Im-

portance, and Use as a Supplement. *Nutrients*. 2020; 12(3): 848. <https://doi.org/10.3390/nu12030848>

10. Hirayama A., Igarashi K., Tomita M., Soga T. Development of quantitative method for determination of γ -glutamyl peptides by capillary electrophoresis tandem mass spectrometry: An efficient approach avoiding matrix effect. *Journal of Chromatography A*. 2014; 1369: 161-169. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.10.007>

11. Nurmukhametova K.R., Lebedeva E.L., Petrova Yu.S., Neudachina L.K. Issledovanie sorbtsii arginina sul'foetilirovannym khitozanom s posleduyushchim opredeleniem metodom kapillyarnogo elektroforeza. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(6): 856-868. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10892>

12. Kartsova L. A. Problemy analiticheskoi khimii. T. 18. *Kapillyarnyi elektroforez*. M., Nauka, 2014. 444 p.

13. Kartsova L. A., Alekseeva A. V. Ligandoobmennyi kapillyarnyi elektroforez. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2011; 66(7): 677-685.

14. Alifkhanova L.M.k., Pestov A.V., Mekhaev A.V., Marchuk A.A. Bosenko S.N., Petrova Yu.S., Neudachina L.K. Sulfoethylated polyaminostyrene – polymer ligand with high selective interaction with silver ions in multicomponent solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019; 7(1): 102846. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102846>

15. Pestov A.V., Petrova Yu.S., Bukharova A.V., Neudachina L.K., Koryakova O.V., Matochkina E.G., Kodess M.I., Yatluk Yu.G. Synthesis in a Gel and Sorption Properties of N-2-Sulfoethyl Chitosan. *Journal of Applied Chemistry*. 2013; 86(2): 290-293. <https://doi.org/10.1134/S1070427213020225>

16. Kapitanova E.I., Zemlyakova E.O., Pestov A.V., Sinelshchikova A.R. Petrova Yu.S., Neudachina L.K. Sulfoethylated polyethylenimine: synthesis in gel and sorption properties. *Russian Chemical Bulletin*. 2019;

68(6): 1252-1256. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11172-019-2549-5>

17. Alekseeva A.V., Kartsova L.A. Vozmozhnosti ligandoobmennogo kapillyarnogo elektroforeza pri opredelenii biologicheskii aktivnykh veshchestv. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2011; 66(7): 764-772.

18. Karbaum A., Jira T. Chiral separation of unmodified amino acids with non-aqueous capillary electrophoresis based on the ligand-exchange principle. *Journal of Chromatography A*. 2000; 874(2): 285-292.

19. Kahle C., Holzgrabe U. Determination of Binding Constants of Cyclodextrin Inclusion Complexes With Amino Acids and Dipeptides by Potentiometric Titration. *Chirality*. 2004; 16(8): 509-515.

20. Lyashenko D.Yu. Issledovanie vzaimodeistviya α - i β -tsiklodekstrina s yadrom aromaticeskikh aminokislot v vodnykh rastvorakh metodom UF-spektroskopii. *Poverkhnost'*. 2018; 10(25): 154-170.

21. Xu Z., Guan J., Fan S. Combined Use of Cu(II)-L-Histidin Complex and β -Cyclodextrin for the Enantioseparation of Three Amino Acids by CE and a Study of the Synergistic Effect. *Journal of Chromatographic Science*. 2020; 10(1): 969-975.

22. Chernova R.K., Varygina O. V., Berzskina N.S. Izbiratel'noe opredelenie gistidina v smeshannykh rastvorakh α -aminokislot. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya: Khimiya. Biologiya. Ekologiya*. 2015; 15(4): 15-21. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2015-15-4-15-21>

23. Panyushkin V.T., Shcherbakov I.N., Volynkin V.A., Bolotin S.N., Bukov N.N., Shvydko T.V., Dzhabrailova L.Kh., Shamsutdinova M.Kh. O stroenii koordinatsionnykh soedinenii medi (II) s L-gistidinom. *Zhurnal strukturnoi khimii*. 2017; 58(3): 535-546.

24. Alifkhanova L. M.k. Diss. kand. khim. nauk. Ekaterinburg, 2022, 130 p.

25. Kapitanova E. I. Diss. kand. khim. nauk. Ekaterinburg, 2021, 169 p.

26. Petrova Yu.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K. Neudachina L.K. Selective



adsorption of silver(I) ions over copper(II) ions on a sulfoethyl derivative of chitosan. *Journal of Hazardous Materials*. 2015; 299: 696-701. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.001>

27. Troshanin N.V., Bychkova T.I. Geteroligandnye komplekсы medi (II), nikelya (II), kobal'ta (II) s gidrazidom izonikotinovoi kisloty i L-gistidinom. *Uchenye zapiski Kazanskogo universiteta*. 2021; 163(1): 45-60.

Информация об авторах / Information about the authors

В.А. Ильин – аспирант, инженер кафедры аналитической химии и химии окружающей среды института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

А.А. Голота – студент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

Ю.С. Петрова – заведующий кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды института естественных наук и математики, к.х.н., доцент, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

Е.Л. Лебедева – доцент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды института естественных наук и математики, к.х.н., Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

А.В. Пестов – доцент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений института естественных наук и математики, к.х.н., доцент, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; и.о. заведующего лабораторией органических материалов института органического синтеза им. И.Я. Постовского, УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Л.К. Неудачина – доцент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды института естественных наук и математики, к.х.н., доцент, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

V.A. Ilyin – Postgraduate Student, Engineer, Department of Analytical Chemistry and Environmental Chemistry, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

A.A. Golota – a student at the Department of Analytical Chemistry and Environmental Chemistry of the Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Yu.S. Petrova – Head of the Department of Analytical Chemistry and Environmental Chemistry at the Institute of Natural Sciences and Mathematics, PhD, Associate Professor, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

E.L. Lebedeva – Associate Professor of the Department of Analytical Chemistry and Environmental Chemistry at the Institute of Natural Sciences and Mathematics, Candidate of Chemical Sciences, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

A.V. Pestov – Associate Professor of the Department of Organic Chemistry and High-Molecular Compounds of the Institute of Natural Sciences and Mathematics, PhD, Associate Professor, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia; Acting Head of the Laboratory of Organic Materials at the I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

L.K. Neudachina – Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Environmental Chemistry, Institute of Natural Sciences and Mathematics, PhD, Associate Professor, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Статья поступила в редакцию 16.09.2024; одобрена после рецензирования 03.02.2025; принята к публикации 05.02.2025.

The article was submitted 16.09.2024; approved after reviewing 03.02.2025; accepted for publication 05.02.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183:674.8

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12794

Исследование отходов деревообработки в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от полихлорбифенилов

Марина Геннадьевна Первова^{1✉}, Мария Андреевна Саморукова¹,
Даниил Юрьевич Дворянkin², Инна Геннадьевна Первова²,
Виктор Иванович Салоутин¹

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН Екатеринбург, Россия,
pervova@ios.uran.ru ✉

²Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

Аннотация. Отходы растительного происхождения (опилки, кора, кожа и т.д.) являются перспективным материалом для использования в качестве сорбентов при очистке водных сред от загрязнителей различной природы. Полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к одним из самых распространенных загрязнителей антропогенного характера природных и промышленных объектов. ПХБ обладают токсичными свойствами и представляют высокую опасность для окружающей среды и здоровья населения. Целью работы являлось изучение возможности использования сорбентов на основе природного лигноцеллюлозосодержащего сырья (опилок из древесины сосны и липы) для использования в качестве сорбентов ПХБ при очистке водных сред. Концентрацию ПХБ в водных растворах до и после сорбции определяли методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Изучаемые сорбенты показали высокую эффективность при извлечении смеси ПХБ: максимальная сорбционная емкость при исходной концентрации ПХБ 50 мг/дм³ для сорбента на основе сосновых опилок составляет 2500 мг/г, для сорбента на основе опилок древесины липы – 2384 мг/г. Показано, что наибольшая степень извлечения ПХБ достигается при добавлении 20 г/дм³ опилок с размерностью частиц 0.75-2.00 мм. Полное извлечение ПХБ наблюдается за 4 сут при использовании сосновых опилок, в то время как при применении опилок из древесины липы даже через 14 сут степень извлечения составляет лишь 94%. Изучена кинетика сорбции и установлено, что кинетические параметры сорбции соответствуют модели псевдо-второго порядка. Проведена обработка изотерм адсорбции с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радushkevicha. Показано, что для обоих сорбентов процесс сорбции лучше всего описывается моделью Ленгмюра. Значения параметров, рассчитанные на основании значений констант уравнений указанных моделей, свидетельствовали о высокой степени сродства адсорбата к поверхности изучаемых адсорбентов, процесс сорбции ПХБ не является самопроизвольным с образованием монослойной структуры и преимущественно проходит физическая сорбция молекул ПХБ на поверхности сорбентов.

Ключевые слова: сорбция, полихлорбифенилы, опилки липы обыкновенной, опилки сосны обыкновенной, газовая хроматография, кинетика сорбции, изотермы сорбции

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. рег. 124020200028-7) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС»).

Для цитирования: Первова М.Г., Саморукова М.А., Дворянkin Д.Ю., Первова И.Г., Салоутин В.И. Исследование отходов деревообработки в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от полихлорбифенилов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 1. С. 56-65. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12794>

Original article

Investigation of wastes wood processing as adsorbents for wastewater treatment from polychlorobiphenyls

Marina G. Pervova¹✉, Maria A. Samorukova¹, Daniil Yu. Dvoryankin²,
Inna G. Pervova², Victor I. Saloutin¹

¹I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia, pervova@ios.uran.ru✉

²Ural State Forestry Engineering University, Yekaterinburg, Russia

Annotation. Waste of plant origin (sawdust, bark, peel, etc.) is a promising material for use as sorbents in the purification of aquatic media from pollutants of various nature. Polychlorinated biphenyls (PCBs) are among the most widespread anthropogenic pollutants in natural and industrial facilities. PCBs have toxic properties and pose a high risk to the environment and public health. The aim of the work was to study the possibility of using sorbents based on natural lignocellulose-containing raw materials (sawdust from pine and linden wood) for use as PCB sorbents in the purification of aqueous media. The concentration of PCBs in aqueous solutions before and after sorption was determined by gas chromatography with flame ionization detection. The sorbents studied showed high efficiency in the extraction of a PCB mixture: the maximum sorption capacity at an initial PCB concentration of 50 mg/dm³ for a sorbent based on pine sawdust is 2500 mg/g, for a sorbent based on linden sawdust – 2384 mg/g. It is shown that the highest degree of PCB recovery is achieved by adding 20 g/dm³ of sawdust with a particle size of 0.75–2.00 mm. Complete recovery of PCBs is observed in 4 days when using pine sawdust, while when using sawdust from linden wood, even after 14 days, the recovery rate is only 94%. Sorption kinetics has been studied and it has been established that the kinetic parameters of sorption correspond to the pseudo-second-order model. The adsorption isotherms were processed using the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radradkevich models. It is shown that for both sorbents, the sorption process is best described by the Langmuir model. The parameter values calculated on the basis of the values of the equation constants these models indicated a high degree of adsorbate affinity to the surface of the adsorbents under study, the PCB sorption process is not spontaneous with the formation of a monolayer structure and mainly physical sorption of PCB molecules on the surface of sorbents takes place.

Keywords: sorption, polychlorobiphenyls, linden sawdust, common pine sawdust, gas chromatography, sorption kinetics, sorption isotherms

Acknowledgements: the work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state Registration number 124020200028-7) using the equipment of the Center for Collective Use "Spectroscopy and Analysis of Organic Compounds" (CCP "CAOS").

For citation: Pervova M.G., Samorukova M.A., Dvoryankin D.Yu., Pervova I.G., Saloutin V.I. Investigation of wastes wood processing as adsorbents for wastewater treatment from polychlorobiphenyls. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(1): 56-65. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2025.25/12794>

Введение

Загрязнение компонентов окружающей среды полихлорированными бифенилами (ПХБ) остается актуальной проблемой для многих регионов мира в связи с их широким использованием в предыдущие годы в составе смазочных материалов, герметиков, красок, диэлектрических наполнителей в трансформаторах и конденсаторах [1]. Небрежная практика утилизации, аварийные и несанкционированные сбросы способствовали постоянному присутствию и накоплению ПХБ

в поверхностных и подземных водах, в донных отложениях рек и озер [2-5]. Токсичность, стойкость, способность к переносу на большие расстояния и аккумуляции в биомассе обуславливают высокую опасность ПХБ для окружающей среды и здоровья населения [6,7]. Попадание ПХБ с промышленными сточными водами в городскую канализацию также негативно влияет на эффективность аэробных и анаэробных процессов биологической очистки на городских очистных сооружениях [8], обуславливая необходимость разработки и применения новых

методов для удаления ПХБ из стоков предприятий и техногенных образований.

Для очистки водных сред от ПХБ используют, в основном, активные угли (АУ), полученные на основе различных сырьевых источников. В [9] проведено исследование сорбции 11 конгенов ПХБ (ди-, три-, тетра- и пентахлорбифенилов) при внесении в речную (природную) воду с использованием колонок, заполненных АУ. Изучение процесса сорбции показало, что в течение 390 дней удастся полностью очистить водную фазу от ПХБ. Однако процессу могут мешать другие органические соединения, которые присутствуют в природных водных образцах. В [10] для удаления ПХБ из сточных вод, использовали гранулированный активированный уголь (ГАУ), помещённый в колонку, через которую пропускали воду со скоростью 10 см³/мин. По результатам исследований эффективность адсорбционной очистки воды от ПХБ составила 83%. При сравнении очистки сточных вод, загрязненных ПХБ, с использованием колонок с ГАУ и АУ, инокулированным бактериальными штаммами (БАУ), способными разлагать ПХБ, показано, что остаточное содержание ПХБ в воде после очистки в течение 3 сут с использованием БАУ составило 1%, ГАУ – 38% [11].

В то же время в ряде работ отмечается актуальность и экономическая целесообразность применения сорбентов на основе природного лигноцеллюлозного сырья ввиду экологичности матрицы такого материала, который не оказывает негативного влияния на природные объекты. Описано сравнительное использование порошкового активированного угля (ПАУ) и нано бамбукового угля (НБУ) для очистки почвы от ПХБ [12]. Из почв получали водные вытяжки, которые смешивали с сорбентами и выдерживали 0.5-8 ч. Показано, что степень извлечения ПХБ при использовании ПАУ составила 96.53 и 93.44% при использовании НБУ.

В [13] для извлечения ПХБ из донных отложений использовали АУ из битуминозного угля и биоуголь (БУ), полученный из древесины лиственных пород. Показано, что степень извлечения ПХБ с использованием обоих сорбентов составила 90%. Для очистки морской воды, почвы и донных отложений от ПХБ и пирена использовали АУ, полученного на основе антрацита, и АУ, полученного на основе биомассы скорлупы кокосового ореха (*Cocos nucifera*) [14]. Показано, что АУ на основе биомассы обладал наибольшей сорбционной способностью. Результаты исследований [15] показали эффективность применения бамбукового угля (*bamboo biochar*) для извлечения тетра- и пентахлорированных бифенилов при обработке почв с низким содержанием органического вещества.

В настоящее время при выборе сорбционного материала большое внимание уделяется не только его сорбционным характеристикам, но и способам регенерации и утилизации отработанного материала. Зачастую решающим аспектом становится стоимость получения сорбента и доступность сырьевой базы. В этой связи достаточно большой потенциал представляет применение отходов деревообработки (опилки, измельченная кора) в сорбционных процессах при извлечении поллютантов из сточных и природных вод вследствие доступности получения, возобновляемости ресурсов, дешевизны. Поэтому целью данной работы являлось изучение возможности использования сорбентов на основе природного лигноцеллюлозосодержащего сырья (опилки из древесины сосны и липы) для использования в качестве сорбентов ПХБ при очистке водных сред.

Экспериментальная часть

В качестве сорбентов использовали нативные опилки (т.е. в натуральном/природном виде без какой-либо химической обработки) из древесины сосны

обыкновенной (*Pinus sylvestris*) с размером частиц 0.75-2.00 мм (образец 1) и опилки из древесины липы обыкновенной (*Tilia europaea*) с размером частиц 0.75-2.00 мм (образец 2), являющиеся отходами деревообрабатывающих предприятий (г. Екатеринбург).

Изучение сорбции проводили с применением модельных водных растворов смеси ПХБ, состоящей от ди- до гептахлорбифенилов. Для этого готовили растворы смеси ПХБ в ацетоне и их аликваты вносили в воду. Для извлечения ПХБ из модельных водных растворов до и после сорбции использовали жидкостную экстракцию *n*-гексаном при соотношении водной и органической фаз 25:1. После расслоения проводили анализ органической фазы методом газовой хроматографии (ГХ).

Анализ экстрактов проводили с использованием газового хроматографа «GC-2010Plus», фирмы Shimadzu (Япония), с пламенно-ионизационным детектором (условия ГХ-ПИД), кварцевой капиллярной колонкой ZB-5 (полидиметилсилоксан, 5 % мас. фенильных групп), длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщиной пленки 0.25 мкм. Температура колонки – начальная 40°C (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10°C/мин до 280°C (выдержка 30 мин), температура испарителя – 250°C, детектора – 300°C. Газ-носитель – азот, деление потока 1:30, расход через колонку 1.0 см³/мин.

Количественную оценку содержания ПХБ в экстрактах до и после сорбции проводили по методу абсолютной градуировки, используя *n*-гексановые экстракты модельных водных растворов смеси ПХБ, что позволило учесть неполноту извлечения ПХБ при жидкостной экстракции. Экстракты анализировали методом ГХ, регистрировали хроматограммы, рассчитывали и суммировали площади пиков конгенов ПХБ и с помощью градуировочных зависимостей

определяли их остаточную концентрацию (*C*, мг/дм³).

Для оценки эффективности сорбентов рассчитывали количественные характеристики сорбции: степень извлечения ПХБ (*R*, %) и сорбционную емкость исследуемых сорбентов (*A*, мг/г) по формулам (1, 2):

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \text{ мг/г}, \quad (2)$$

где *C*₀ и *C* – концентрации ПХБ в водном растворе до и после сорбции соответственно, мг/дм³; *V* – объем водного раствора, дм³; *m* – масса сорбента, г.

Удельную площадь поверхности образцов опилок 1 и 2 определяли, предполагая монослойное заполнение поверхности адсорбента красителем с плоской ориентацией молекул [16] по формуле (3):

$$S_{\text{уд}} = \omega \cdot \Gamma \cdot N_A, \text{ м}^2/\text{г}, \quad (3)$$

где $\omega = 106 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ – эффективная площадь молекулы метиленового голубого [17]; *N*_А – число Авогадро; *Γ* – величина адсорбции (моль/г).

Для определения оптимальной массы сорбента в колбу помещали 50 см³ водного раствора смеси ПХБ с концентрацией 50 мг/дм³, добавляли 0.1-1.2 г сорбента и непрерывно перемешивали с помощью устройства ЛАБ-ПУ-01 со скоростью 130 об/мин в течение 6 ч. Затем декантацией отделяли жидкую и твердую фазы. Далее проводили анализ жидкой фазы как описано выше.

Для определения оптимального времени сорбции в конические колбы помещали 50 см³ водного раствора смеси ПХБ с концентрацией 50 мг/дм³, добавляли 1 г исследуемого сорбента и непрерывно перемешивали в течение 0.25, 1, 2, 3, 4, 7, 10, 14 сут. Далее проводили анализ жидкой фазы как описано выше.

Для изучения сорбции в статических условиях в колбу помещали 1.0 г сорбента, добавляли 50 см³ водного раствора смеси ПХБ с концентрацией 50-250 мг/дм³ и непрерывно перемешивали в течение 6 ч.

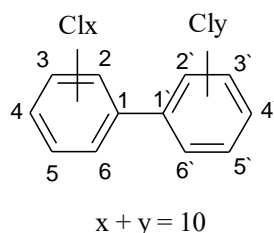


Рис. 1. Структура и положение атомов хлора в конгенерах ПХБ
Fig. 1. Structure and position of chlorine atoms in PCB congeners

Таблица 1. Физико-механические характеристики древесных опилок
Table 1. Physical and mechanical characteristics of sawdust

Показатели	Сорбент	
	1 [20]	2
Влажность (ГОСТ 16483.7-71), %	5.84	5.55
Набухаемость (ГОСТ 10898.4-84), %	23.50	15.10
Адсорбционная активность по йоду (ГОСТ 6217-74), %	21.57	31.75
Адсорбционная активность по МГ (ГОСТ 4453-74), мг/г	31.20	44.20
Суммарный объем пор (ГОСТ 17219-71), см ³ /г	5.78	6.37
Насыпная плотность (ГОСТ 10898.2-74), г/дм ³	105.09	134.93
Удельная поверхность, м ² /г	62.25	88.14
Кислотность сорбентов (метод Боэма), мг·экв /г	2.30	1.83

Далее проводили анализ жидкой фазы как описано выше.

Обсуждение результатов

ПХБ представляют собой органические соединения ароматической структуры, индивидуальные изомеры которых отличаются друг от друга количеством атомов хлора (от 1 до 10), их расположением в ароматических ядрах и называются конгенерами (рис. 1). Всего существует 209 конгенеров ПХБ и, в зависимости от расположения атомов хлора в структуре, проведена их нумерация [18]. В работе использована смесь ПХБ, состоящая из ди- (4.7%), три- (23.0%), тетра- (21.6%), пента- (40.0%), гекса- (9.0%) и гептахлорбифенилов (0.5%). Эффективность извлечения ПХБ сорбентами исследовали для всей суммы ПХБ.

Характеристики опилок из древесины сосны и липы (сорбенты 1 и 2), использованных в качестве объектов исследования, представлены в табл. 1. Отметим, что образец 2 имеет более развитую пористую структуру, о чем свидетельствует суммарный объем пор и удельная поверх-

ность. В обоих образцах опилок присутствуют макро- и микропоры, что по мнению авторов [19] обуславливает как эффективность, так и селективность извлечения ПХБ из растворов с помощью сорбентов на основе природного лигноцеллюлозного растительного сырья.

При исследовании зависимости извлечения ПХБ от массы сорбента показано, что с увеличением добавляемых сорбентов 1 и 2 (от 0.1 до 1.0 г) остаточная концентрация суммы ПХБ постепенно уменьшалась, а степень извлечения, соответственно, увеличивалась. Однако стоит отметить, что увеличение массы сорбентов до 1.2 г приводит к уменьшению объема контактирующего водного раствора за счет впитывания воды сорбентом, определяя нестабильность получаемых результатов. В целом же, с увеличением массы исследуемых сорбентов 1 и 2 от 0.1 г до 1.0 г степень извлечения возрастает до 86 и 72%, соответственно (рис. 2).

При исследовании влияния на сорбцию ПХБ продолжительности контакта фаз установлено, что за первые 6 ч наблюдается эффективное извлечение

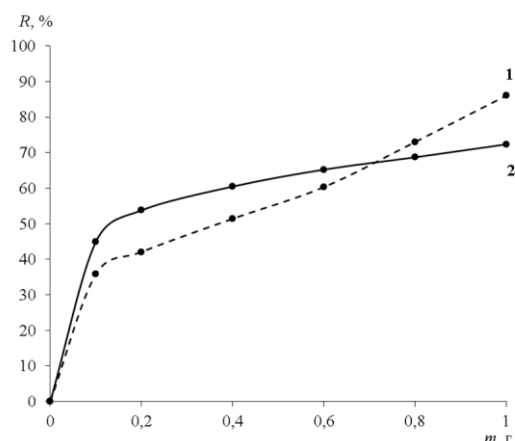


Рис. 2. Зависимость степени извлечения смеси ПХБ от массы сорбента: 1 – сорбент 1; 2 – сорбент 2

Fig. 2. Dependence of the degree of extraction of the PCB mixture on the mass of the sorbent: 1 – sorbent 1; 2 – sorbent 2

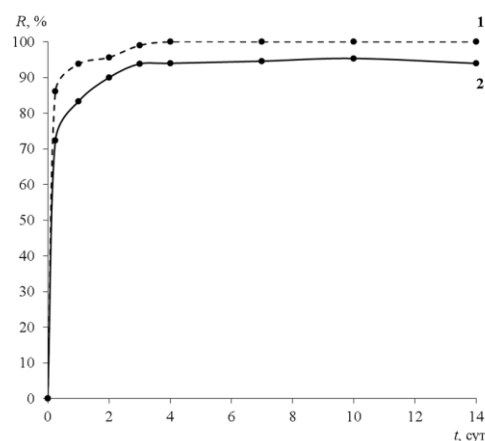


Рис. 3. Зависимость степени извлечения смеси ПХБ сорбентами от времени контакта фаз: 1 – сорбент 1; 2 – сорбент 2

Fig. 3. Dependence of the degree of extraction of the PCB mixture by sorbents on the contact time of the phases: 1 – sorbent 1; 2 – sorbent 2

Таблица 2. Кинетические параметры адсорбции ПХБ на сорбентах
Table 2. Kinetic parameters of PCB adsorption on sorbents

Модель	Параметр	Значение	
		Сорбент 1	Сорбент 2
Псевдо-первого порядка	$A_{\text{эксп}}$, г/г	2.50	2.38
	$A_{\text{теор}}$, г/г	3.54	2.77
	k_1	0.5636	0.2751
	r^2	0.6918	0.8009
Псевдо-второго порядка	$A_{\text{теор}}$, г/г	2.74	2.61
	k_2	0.3981	0.4168
	r^2	0.9999	0.9998

смеси ПХБ при применении исследуемых сорбентов 1 и 2 (рис. 3). Причём степень извлечения ПХБ из раствора после шестичасового контактирования с сосновыми опилками (образец 1) составила 86%, через 2 сут – 96%, а на 4 сут ПХБ в водной фазе уже не обнаруживались. При использовании же образца 2 на основе опилок из древесины липы процесс сорбции происходит менее эффективно. Так, за 6 ч степень извлечения смеси ПХБ составила только 72%. Далее степень извлечения немного увеличивалась до 83% за 1 сут и достигла 95% за 10 сут. Попытка увеличить время сорбции до 14 сут не привела к положительному результату: остаточная концентрация смеси ПХБ не

снизилась, а, наоборот, увеличилась, что, возможно, связано с вымыванием ПХБ из сорбента за счет набухания его в водной среде (рис. 3). Таким образом, полная сорбция ПХБ опилками липы не достигается.

Максимальная сорбционная емкость ($A_{\text{эксп}}$ при исходной концентрации ПХБ 50 мг/дм³) для сорбента 1 на основе сосновых опилок составляет 2500 мг/г, для сорбента 2 на основе опилок древесины липы – 2384 мг/г.

Данные о влиянии времени контакта фаз на эффективность извлечения ПХБ углеродными сорбентами обработаны в рамках моделей псевдо-первого и псевдо-

второго порядка [21-23]. Кинетические параметры приведены в табл. 2.

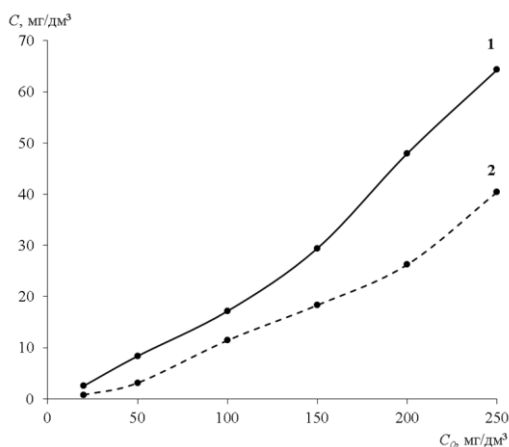


Рис. 4. Зависимость остаточной концентрации смеси ПХБ в водных растворах в результате сорбции на сорбентах от исходного содержания: 1 – сорбент 2; 2 – сорбент 1

Fig. 4. Dependence of the residual concentration of the PCB mixture in aqueous solutions as a result of sorption on sorbents on the initial content: 1 – sorbent 2; 2 – sorbent 1

мг/дм³ степень извлечения составила 96%, а для растворов с концентрацией

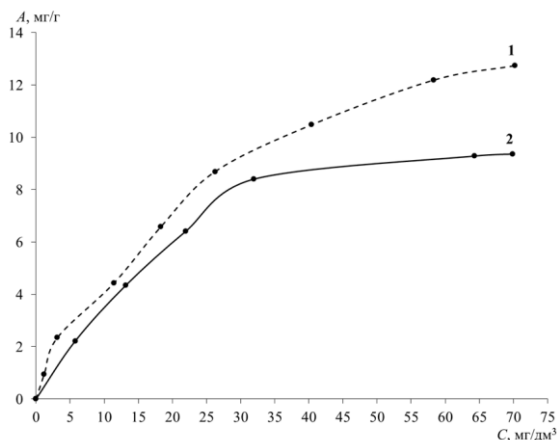


Рис. 5. Изотермы адсорбции ПХБ сорбентах: 1 – сорбент 1; 2 – сорбент 2

Fig. 5. Isotherms of PCB adsorption on sorbents: 1 – sorbent 1; 2 – sorbent 2

Таблица 3. Эффективность извлечения смеси ПХБ сорбентами

Table 3. Efficiency of PCB mixture extraction by sorbents

Исходная концентрация смеси ПХБ, мг/дм ³	Степень извлечения, %	
	Сорбент 1	Сорбент 2
20	96.06	87.32
50	93.74	83.26
100	88.57	82.84
150	87.79	80.38
200	86.88	76.02
250	83.83	74.27

Расчетные значения сорбционной емкости ($A_{\text{теор}}$) и коэффициента корреляции r^2 показали, что наилучшее соответствие сорбции ПХБ на опилках обеспечивается кинетической моделью псевдо-второго порядка.

Изучение сорбции ПХБ в статических условиях. Показано, что при использовании сорбента 1 с увеличением концентрации смеси ПХБ в водном растворе остаточная концентрация смеси ПХБ увеличивается (рис. 4), а эффективность извлечения уменьшается (табл. 3). Так, для растворов с исходной концентрацией 20

250 мг/дм³ – 84%. Степень извлечения смеси ПХБ в присутствии сорбента 2 ниже, чем при использовании сосновых опилок, и с увеличением концентрации смеси ПХБ в водном растворе уменьшилась с 87 до 74% для растворов с концентрацией 20 и 250 мг/дм³ соответственно (табл. 3).

Согласно классификации изотерм адсорбции–десорбции Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ) [24], полученные изотермы адсорбции (рис. 5) относятся к I типу, который характерен для сорбентов с микропористой структурой и

Таблица 4. Параметры изотерм адсорбции смеси ПХБ на сорбентах
Table 4. Parameters of isotherms of adsorption of a mixture of PCBs on sorbents

Модели изотерм	Параметры	Значение	
		Сорбент 1	Сорбент 2
Ленгмюра	Уравнение	$y = 2.2436x + 0.0593$	$y = 2.1946x + 0.035$
	R_L	0.9960	0.9975
	k_L	0.0264	0.0159
	r^2	0.9993	0.9960
	ΔG , кДж/моль	8.940	10.187
Фрейндлиха	Уравнение	$y = 0.7817x - 0.195$	$y = 0.6197x - 0.0734$
	k_f	0.6383	0.8445
	n	1.2793	1.6137
	$1/n$	0.781	0.619
	r^2	0.9869	0.9378
Темкина	Уравнение	$y = 4.1678x - 5.1753$	$y = 3.1319x - 3.2929$
	B_{TE} , кДж/моль	2.895	5.311
	r^2	0.9829	0.9669
Дубинина-Радуш-кевича	Уравнение	$y = -0.8496x + 5.404$	$y = -0.4631x + 3.3344$
	E , кДж/моль	2.669	3.615
	r^2	0.7988	0.7202

относительно малой долей внешней поверхности [25, 26].

Проведена согласно [23, 26] обработка изотерм адсорбции с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича (табл. 4). Значения коэффициента разделения R_L и стандартной свободной энергии ΔG , вычисленные на основании значений констант уравнения Ленгмюра для обоих сорбентов, свидетельствуют о высокой степени сродства адсорбата к поверхности углеродных адсорбентов, и, что процесс сорбции ПХБ не является самопроизвольным с образованием монослойной структуры [27]. Величины константы Темкина B_{TE} , степени нелинейности n (в соответствии с моделью Фрейндлиха) и значение энергии сорбции E (в рамках модели Дубинина-Радушкевича) свидетельствуют о преимущественной физической сорбции молекул ПХБ на поверхности сорбентов 1 и 2.

Заключение

Показана возможность использования нативных опилок из древесины сосны и липы, являющихся отходами деревообрабатывающих предприятий, для очистки водных сред от ПХБ. Показано, что

наиболее эффективным сорбентом являются древесные опилки сосны – за 4 сут достигается полное извлечение смеси ПХБ, при использовании опилок древесины липы за 14 сут степень извлечения смеси ПХБ составляет 94%. Установлено, что наибольшая степень извлечения смеси ПХБ достигается при добавлении 20 г/дм³, а максимальная сорбционная емкость для сосновых опилок составляет 2500 мг/г, опилок липы – 2384 мг/г. Кинетические параметры сорбции соответствуют модели псевдо-второго порядка. Обработка изотерм адсорбции с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича показала, что для обоих сорбентов процесс сорбции описывается моделью Ленгмюра. Установлено, что ПХБ обладают высокой степенью сродства к поверхности изучаемых адсорбентов и преимущественно проходит физическая сорбция молекул ПХБ на поверхности сорбентов с образованием монослойной структуры.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Treger Yu. A., Stojkie organicheskie zagryazniteli. Problemy i puti ih resheniya, *Vestnik MITHT*, 2011; 6 (5): 87-97. (In Russ.)
2. Montano L., Pironti C., Pinto G., Ricciardi M., Buono A., Brogna C., Venier M., Piscopo M., Amoresano A., Motta O., Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: occupational and exposure events, effects on human health and fertility, *Toxics*, 2022; 10 (7): 365. <https://doi.org/10.3390/toxics10070365>
3. Melymuk L., Blumenthal J., Sánka O., Shu-Yin A., Singla V., Šebková K., Fedinick K.P., Diamond M.L., Persistent Problem: Global Challenges to Managing PCBs, *Environ. Sci. Technol.*, 2022; 56 (12): 9029-9040. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01204>
4. Hale S.E., Kwon S., Ghosh U., Werner D., Polychlorinated biphenyl sorption to activated carbon and the attenuation caused by sediment, *Global NEST Journal*, 2010; 12 (3): 318-326.
5. Deng B., Zhou X., Yang X., Dang Z., Lu G., Removal of polychlorinated biphenyls and recycling of tween-80 in soil washing eluents, *Desalinat. Water Treatment*, 2017; 64: 109-117. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.0235>
6. Tanabe S., PCB problems in the future: foresight from current knowledge, *Environ. Pollution*, 1988; 50: 5-28.
7. Kryatov I.A., Avhimenko M.M., Tsapkova N.N., Polihlorirovannye bifenily i dioksiny – opasnye i persistentnye zagryazniteli okruzhayushchej sredy (obzor), *Gigiena i sanitariya*, 1991; 2: 68-72. (In Russ.)
8. Yao M., Li Z., Zhang X., Lei L., Polychlorinated biphenyls in the centralized wastewater treatment plant in a chemical industry zone: source, distribution, and removal, *J. Chem.*, 2014; 2014: 352675. <https://doi.org/10.1155/2014/352675>
9. Fairey J.L., Wahman D.G., Lowry G.V., Effects of natural organic matter on PCB-activated carbon sorption kinetics: implications for sediment capping applications, *J. Environ. Quality*, 2010; 39: 1359-1368. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0505>
10. Ryoo K.S., Kim T.D., Kim Y.H., Adsorption of specific organics in water on GAC and regeneration of GAC by countercurrent oxidative reaction, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2002; 23: 817-823.
11. Ghosh U., Weber S.A., Jensen J. N., Smith J.R., Granular activated carbon and biological activated carbon treatment of dissolved and sorbed polychlorinated biphenyls, *Water Environ. Research*, 1999; 71(2): 232-240. <https://doi.org/10.2175/106143098X121761>
12. Binglu D., Xingqiu Z., Xingjian Y., Zhi D., Guining L., Removal of polychlorinated biphenyls and recycling of tween-80 in soil washing eluents, *Desalinat. Water Treatment*, 2017; 64: 109-117. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.0235>
13. Zhou Y., Miao D., Gomez-Eyles L.J., Ghosh U., Bi M., Li J., Ren F., Comparative study on polychlorinated biphenyl sorption to activated carbon and biochar and the influence of natural organic matter, *Chemosphere*, 2022; 287: 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132239>
14. Amstaetter K., Eak E., Cornelissen G., Sorption of PAHs and PCBs to activated carbon: coal versus biomass-based quality, *Chemosphere*, 2012; 87(5): 573-578. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.007>
15. Huang S., Bao J., Shan M., Qin H., Wang H., Yu X., Chen J., Xu Q., Dynamic changes of polychlorinated biphenyls (PCBs) degradation and adsorption to biochar as affected by soil organic carbon content, *Chemosphere*, 2018; 211: 120-127. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.133>
16. Ben'ko E.M., Lunin V.V., Adsorbciya metilenovogo golubogo na lignocellyuloznych rastitel'nyh materialah, *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2018; 92(9): 1465-1469. (In Russ.)
17. GOST 13144-79 Grafit. Metody opredeleniya udel'noj poverhnosti. Izdatel'stvo standartov. 1999. 7 p. (In Russ.)
18. Mills III S. A., Thal D.I., Barney J., A summary of the 209 PCB congener nomenclature, *Chemosphere*, 2007; 68(9): 1603-1612.
19. Kawashima A., Matsumoto N., Honda K., Effects of manufacturing conditions on the adsorption capacity of dioxin-like polychlorinated biphenyl by bamboo charcoal and activated carbon, *J. Environ. Chem.*, 2012; 22(1): 9-14.
20. Dvoryankin D. Yu., Pervova I. G., Maslakova T. I., Klepalova I. A., Issledovanie



fiziko-himicheskikh karakteristik modificirovannyh uglerodnyh sorbentov na osnove drevesnyh othodov, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie processy*, 2023; 23(5): 868-878. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/11721>. (In Russ.)

21. Ho Y.S., McKay G., Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Trans IChemE*, 1998; 76(B): 183-191.

22. Ho Y.S., McKay G., Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochem.*, 1999; 34: 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)

23. Nandiyanto A.B.D., Nugraha V.K., Yustia I., Ragadhita R., Fiandini M., Mejrnavati H., Vulcan D.R., Izoterma i kineticheskaya adsorbciya chastic risovoj sheluihi kak model'nogo adsorbenta dlya resheniya problem ustojchivoj dobychi zolota v rezul'tate vyshchelachivaniya rtuti, *Zapiski Gornogo instituta*, 2024; 265: 104-120. (In Russ.)

24. Greg S., Sing K. Adsorbciya. Udel'naya poverhnost'. Poristost'. Moscow, Mir Publ., 1984, 306 p. (In Russ.)

25. Adamova L.V. Sorbcionnyj metod issledovaniya poristoj struktury nanomaterialov i udel'noj poverhnosti nanorazmernyh sistem: uchebnoe posobie. Ekaterinburg, UrGU im. A.M. Gor'kogo Publ., 2008, 62 p. (In Russ.)

26. Galimova R.Z., Shajhiev I.G., Sverguzova S.V. Obrabotka rezul'tatov issledovaniya processov adsorbicii s ispol'zovaniem programmnoho obespecheniya Microsoft Excel: praktikum: uchebnoe posobie. Kazan'-Belgorod, BGTU Publ., 2017, 60 p. (In Russ.)

27. Ragadhita R., Nandiyanto A.B.D., How to calculate adsorption isotherms of particles using two-parameter monolayer adsorption models and equations, *Indonesian J. Sci. Technol.*, 2021; 6(1): 205-234. <https://doi.org/10.17509/ijost.v6i1.32354>

Информация об авторах / Information about the authors

М.Г. Первова – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория фторорганических соединений, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

М.А. Саморукова – ведущий инженер-исследователь, лаборатория фторорганических соединений, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Д.Ю. Дворянкин – магистрант, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, Химико-технологический институт, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

И.Г. Первова – д.х.н., профессор кафедры физико-химической технологии защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета, Екатеринбург, Россия

В.И. Салютин – член-корреспондент РАН, д.х.н., заведующий, лаборатория фторорганических соединений, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

M.G. Pervova – senior researcher, Laboratory of Organofluorine Compounds, Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia, e-mail: pervova@ios.uran.ru, ORCID 0000-0003-4620-5418

M.A. Samorukova – leading research engineer, Laboratory of Organofluorine Compounds, Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia, eremina-masha@yandex.ru, ORCID 0009-0003-2841-2760

D.Yu. Dvoryankin – master's student, Department of Physical and Chemical Technologies in environmental engineering, Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia, e-mail: daniil.dvoryankin.02@mail.ru, ORCID 0009-0006-8710-1446

I.G. Pervova – professor of chemistry, Department of Physical and Chemical Technologies in environmental engineering, Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia, e-mail: pervovaig@m.usfeu.ru, ORCID 0000-0002-1635-8643

V.I. Saloutin – head Laboratory of Organofluorine Compounds, Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia, e-mail: saloutin@ios.uran.ru, ORCID 0000-0003-1976-7861

Статья поступила в редакцию 18.10.2024; одобрена после рецензирования 25.02.2025; принята к публикации 26.02.2025.

The article was submitted 18.10.2024; approved after reviewing 25.02.2025; accepted for publication 26.02.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723:543.054

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12795

Кинетика адсорбции ионов железа модифицированными углеродными сорбентами из водных растворов

Наталья Вячеславовна Гора[✉], Даниил Андреевич Чернышёв,
Оксана Владимировна Беляева

Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия, goranataliya@yandex.ru[✉]

Аннотация. В работе исследована кинетика адсорбции ионов железа (II) из постоянного и ограниченного объема раствора углеродными материалами. В качестве адсорбентов использовался промышленный активный полукокс на основе антрацита Пуrolат-Стандарт и его образцы, модифицированные азотсодержащими органическими соединениями различных классов (аминоэтановая кислота, азепан-2-он или азабензол). По полученным кинетическим кривым определено время наступления адсорбционного равновесия. Установлено, что данная характеристика зависит от типа модификатора. Так закрепление на поверхности адсорбента аминокислоты или амида значительно уменьшает период достижения равновесия адсорбции, а гетероциклического соединения – увеличивает. Рассмотрена возможность применения для описания процесса адсорбции кинетических моделей Лагергрена, а также Хо и Маккея, на основании которых рассчитаны равновесная адсорбция и константы скорости реакции. Показано, что кинетика адсорбции может быть достоверно описана с помощью модели псевдвторого порядка. При использовании диффузионных моделей Вебера и Морриса, а также Марутовского оценен вклад внешней диффузии и диффузии внутри зерна сорбента на скорость процесса. Установлен смешанно-диффузионный характер адсорбции ионов железа как на исходном сорбенте, так и на модифицированных образцах. При этом определенный вклад в общую скорость процесса вносит также стадия взаимодействия металла с функциональными группами сорбента. Рассчитаны необходимые для моделирования адсорбции железа в неравновесных условиях коэффициенты внешнедиффузионного массопереноса.

Ключевые слова: кинетика адсорбции, ионы железа (II), модифицированные углеродные сорбенты.

Благодарности: исследования проводились в рамках Конкурса РНФ «Проведение инициативных исследований молодыми учеными» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными. Название проекта: «Физико-химические и прикладные основы инновационной адсорбционной технологии обезжелезивания природных вод», проект № 23-73-01036.

Для цитирования: Гора Н.В., Чернышёв Д.А., Беляева О.В. Кинетика адсорбции ионов железа модифицированными углеродными сорбентами из водных растворов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 1. С. 66-72. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12795>

Original article

Study of the adsorption kinetics of iron ions by modified carbon sorbents

Natalya V. Gora[✉], Daniil A. Chernyshyov, Oxana V. Belyaeva

Kemerovo State University, Kemerovo, Russia, goranataliya@yandex.ru[✉]

Abstract. The kinetics of the iron (II) ions adsorption from a constant and limited volume by carbon materials is studied. Industrial active anthracite semi-coke based on Purolate-Standard and its samples modified with nitrogen-containing organic compounds of various classes (aminoethanic acid, azepan-2-one or azabenzene)

were used as adsorbents. According to the obtained kinetic curves, the time of the onset of adsorption equilibrium is determined. It is established that this characteristic depends on the type of modifier. Thus, the fixation of an amino acid or amide on the surface of the adsorbent significantly reduces the period of reaching the adsorption equilibrium, and increases the heterocyclic compound. The possibility of using kinetic models of Lagergren, as well as Ho and McKay, to describe the adsorption process is considered. Within the framework of these models, the values of equilibrium adsorption and reaction rate constants are calculated. It is shown that the kinetics of adsorption can be reliably described using a pseudo-second-order model. Using the diffusion models of Weber and Morris, as well as Marutovsky, the contribution of external diffusion and diffusion inside the sorbent grain to the speed of the process was estimated. The mixed-diffusion nature of the adsorption of iron ions on both the initial sorbent and modified samples has been established. At the same time, a certain contribution to the overall speed of the process is also made by the stage of interaction of the metal with the functional groups of the sorbent. The coefficients of external diffusion mass transfer necessary for modeling iron adsorption under nonequilibrium conditions have been calculated.

Keywords: adsorption kinetics, iron (II) ions, modified carbon sorbents

Acknowledgments: the research was conducted within the framework of the Russian Science Foundation's "Conducting Initiative Research by Young Scientists" Competition, a presidential program of research projects implemented by leading scientists, including young scientists. Project name: "Physico-chemical and applied fundamentals of innovative adsorption technology for de-icing of natural waters", project No. 23-73-01036.

For citation: Gora N.V., Belyaeva O.V., Chernyshyov D.A. Study of the adsorption kinetics of iron ions by modified carbon sorbents. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(1): 66-72. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12795>

Введение

В связи с глобальным загрязнением поверхностных водных объектов использование подземных вод в качестве источника питьевого водоснабжения становится все более актуальным. Формирование химического состава подземных вод зависит от взаимодействия физических, географических, геологических, физико-химических, антропогенных и других факторов [1, 2]. Одним из наиболее часто встречаемых загрязнителей подземных вод является железо. В зависимости от природной среды, в которой присутствует железо, металл принимает две формы: двухвалентная Fe(II) и трёхвалентная Fe(III). В подземных водах железо находится в двухвалентной форме, поскольку там практически отсутствует доступ к кислороду, способному окислять железо до более высокой степени окисления.

Потребление воды, содержащей концентрации железа, превышающие предельно допустимые, может негативно сказываться на состоянии организма и привести к хроническим заболеваниям.

Существует ряд разнообразных методов, используемых для извлечения загрязнителей из водных объектов. Наибо-

лее эффективным, экологичным и экономичным методом является адсорбция. При этом перспективным является использование фильтрующих материалов, обладающих не только удовлетворительной сорбционной способностью, но и низкой стоимостью. К таким сорбентам относится полукокс марки Пуrolат-Стандарт на основе антрацита.

Одним из важных этапов создания адсорбционных технологий является повышение адсорбционной емкости углеродных материалов, которое может быть достигнуто за счет применения модификаторов различного типа. Модифицирование позволяет изменить структуру и состояние поверхности сорбента.

Предварительно нами проведено исследование равновесия адсорбции ионов Fe(II) образцами полукокса, обработанными азотсодержащими модификаторами. По результатам исследования сделан выбор в пользу трех модификаторов.

Изучение кинетики необходимо для правильного понимания экспериментальных данных и выявления стадии, ограничивающей скорость адсорбционного процесса, которая определяет и общую скорость извлечения адсорбата [3, 4]. Подобные исследования позволяют определить

модель (квазигомогенная или бипористая), к которой относятся зерна сорбента, установить механизм массопереноса, а также получить коэффициенты массопереноса, которые позволяют прогнозировать скорость адсорбции и могут быть использованы для инженерных расчетов при оптимизации параметров адсорбционных колонн [5].

Целью работы является изучение кинетических параметров адсорбции ионов железа (II) из водных сред углеродным сорбентом и его модифицированными азотсодержащими органическими соединениями образцами.

Экспериментальная часть

В качестве сорбентов использовались полуккок Пуролат-Стандарт (обозначение П) и его образцы, модифицированные азебан-2-оном (обозначение П-СрI), азабензолом (обозначение П-Ру) и последовательной обработкой сначала серной, а затем аминоктановой кислотами (обозначение П-HS-Gly). Подготовка сорбентов заключалась в выдерживании образцов угля в водных растворах соответствующих модификаторов, фильтровании, высушивании до воздушно-сухого состояния и выдерживании в термостатируемом шкафу при предварительно выбранных температуре и времени.

Для приготовления раствора железа (II) использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и дистиллированную воду. Содержание железа в растворе определялось на спектрофотометре ПЭ-5300В по ПНД Ф 14.1:2:4.50-96.

Исследование кинетики адсорбции проводилось при $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Навеску сорбента 0.5000 г заливали 100 cm^3 раствора соли железа с концентрацией 5.0 mg/dm^3 . Контакт раствора с углём осуществлялся в герметично закрытой колбе при постоянном перемешивании. Время выдерживания сорбента в растворе варьировалось от 1 мин до 24 ч. по истечению заданных промежутков времени сорбент из растворов удалялся.

Величина адсорбции (q , mg/g) рассчитывалась по уравнению:

$$q = (c_0 - c)V/m, \quad (1)$$

где c_0 и c – содержание ионов железа в растворе до и после контакта с сорбентом, mg/dm^3 ; V – объём раствора, dm^3 ; m – масса сорбента, г.

Для описания кинетики адсорбции применялись модели псевдопервого порядка Лагергрена (2) и псевдвторого порядка Хо и Маккея (3). Оценка диффузионных параметров проводилась с использованием моделей Вебера и Морриса (4) и Марутовского (5). Используемые уравнения представлены в табл. 1.

Обсуждение результатов

Кинетические кривые адсорбции ионов железа исследуемыми сорбентами представлены на рис. 1. Эффективность извлечения ионов железа из раствора с концентрацией 5 mg/dm^3 исследуемыми сорбентами возрастает в последовательности: П < П-СрI < П-Ру < П-HS-Gly. Модифицирование аминоктановой кислотой и азебан-2-оном (рис. 1, табл. 2) уменьшает время достижения адсорбционного равновесия практически в два раза по сравнению с исходным сорбентом, тогда как модифицирование азабензолом замедляет данный процесс на 30%. Можно предположить, что изменение скорости процесса связано с особенностями взаимодействия ионов железа с модифицированной углеродной поверхностью.

Кинетические кривые в координатах моделей Лагенгрена и Хо – Маккея приведены на рисунках 2 и 3. Отклонение расчетных данных от линейной зависимости (рис. 2) для всех образцов и низкие коэффициенты корреляции уравнения псевдо-первого порядка (табл. 2) для П-СрI и П-Ру свидетельствуют о том, что данная модель не может быть использована для описания адсорбции Fe^{2+} .

Близкие значения полученных экспериментально и рассчитанных с использованием модели Хо и Маккея величин равновесной адсорбции (q_e), а также высокие

Таблица 1. Уравнения и параметры моделей кинетики

Table 1. Equations and parameters of kinetic models

Модель	Линейная форма уравнения	Параметры
Лагергрена	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (2)	q_t и q_e – сорбционная ёмкость за время t и при равновесии, соответственно, мг/г; k_1 – константа скорости адсорбции псевдопервого порядка, мин ⁻¹ [6]
Хо и Мак-кея	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (3)	h – начальная скорость адсорбции (при $t \rightarrow 0$), мг/(г·мин); k_2 – константа скорости адсорбции псевдovторого порядка, г/(мг·мин ^{1/2}) [6]
Вебера и Морриса	$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C$ (4)	k_{id} – константа скорости диффузии внутри частиц, мг/(г·мин ^{1/2}); C – связанный с толщиной пограничного слоя коэффициент, мг/г
Марутовского	$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -\left(\frac{m \cdot 1000}{\rho_b \cdot V} + \frac{1}{K_H}\right) \cdot k_{ed} \cdot t$ (5)	ρ_b – насыпная плотность сорбента, г/см ³ ; K_H – константа Генри, дм ³ /г; k_{ed} – коэффициент внешнедиффузионного массопереноса, мин ⁻¹ [5]

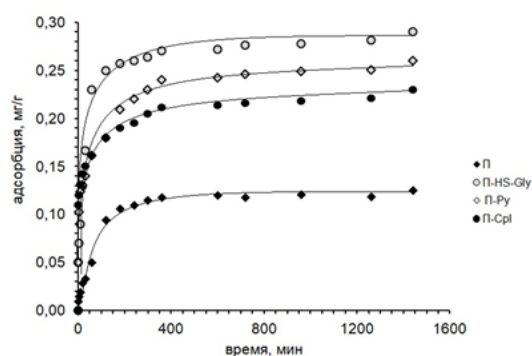


Рис. 1. Кривые кинетики адсорбции ионов железа

Fig. 1. Curves of the kinetics adsorption of iron ion

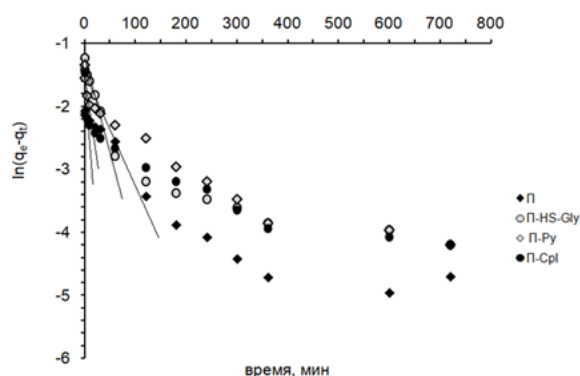


Рис.2. Кривые кинетики адсорбции ионов железа в линейризованных координатах модели Лагергрена

Fig. 2. Curves of the kinetics of iron ion adsorption in the linearized coordinates of the Lagergren model

коэффициенты корреляции (табл. 1) предполагают, что извлечение ионов железа удовлетворительно описывается при помощи модели псевдо-второго порядка. Данная модель подразумевает химическое взаимодействие иона металла с поверхностью сорбента [7-9], вариантами которого могут быть как ионный обмен, так и образование комплексов с поверхностными группами. Модифицирование сорбента значительно увеличивает

начальную скорость адсорбции (h) (табл. 2), что, возможно, связано с появлением дополнительных адсорбционных центров на углеродной поверхности.

Адсорбция любого соединения из раствора протекает через такие стадии как миграция адсорбата из раствора к поверхности сорбента (пленочная диффузия), перемещение в приповерхностном слое (поверхностная диффузия) и диффузия в пространстве пор [10-13]. При этом два

Таблица 2. Кинетические параметры адсорбции Fe^{2+} исследуемыми образцами сорбентов
Table 2. Kinetic parameters of Fe^{2+} adsorption by the studied sorbent samples

Параметры	Образцы			
	П	П-HS-Gly	П-Py	П-Cpl
$q_{e \text{ exp}}$, мг/г	0.127	0.291	0.261	0.231
t_e , мин	140	65	180	70
Модель псевдопервого порядка Лагергрена				
k_1 , мин ⁻¹	0.010	0.024	0.013	0.014
q_e , мг/г	0.123	0.261	0.192	0.136
R^2 (при $P = 0.95$)	0.987	0.990	0.698	0.563
Область расчетов, мин	180	60	60	60
Модель псевдвторого порядка Хо и Маккея				
h , мг/(г·мин)	0.0026	0.0132	0.0090	0.0104
k_2 , г/(мг·мин)	0.1599	0.1594	0.1354	0.2015
q_e , мг/г	0.1273	0.2883	0.2573	0.2267
R^2 (при $P = 0.95$)	0.9974	0.9994	0.9987	0.9987
Модель Вебера-Морриса				
k_{id} , мг/г мин ^{0.5}	0.0060	0.0276	0.0348	0.0091
C , мг/г	0.0020	0.0118	0.1830	0.1008
R^2 (при $P = 0.95$)	0.9866	0.9883	0.9761	0.9956
Область расчетов, мин	60	60	10	30
Модель Марутовского				
k_{ed} , мин ⁻¹	1.7774	5.3040	9.3842	2.7041
R^2 (при $P = 0.95$)	0.9900	0.9991	0.9388	0.9673
Область расчетов, мин	60	60	10	30

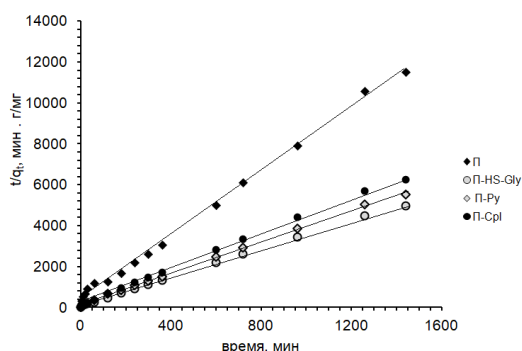


Рис. 3. Кривые кинетики адсорбции ионов железа в линейаризованных координатах модели Хо и Маккея
Fig. 3. Curves of the kinetics of iron ion adsorption in linearized coordinates of the Ho and McKay model

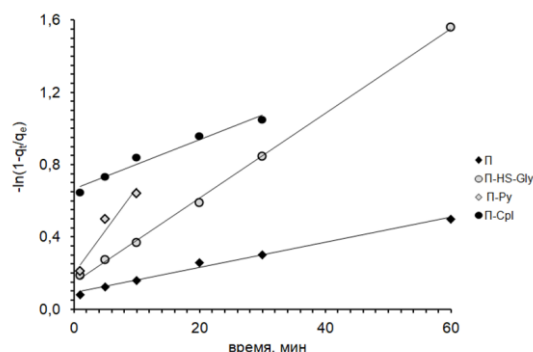


Рис. 4. Кривые кинетики адсорбции ионов железа в линейаризованных координатах модели Марутовского
Fig. 4. Curves of the kinetics of iron ion adsorption in the linearized coordinates of the Marutovsky model

последних процесса могут протекать одновременно. Анализ кинетических кривых с использованием диффузионных моделей Вебера-Морриса и Марутовского позволяет определить, какая из стадий процесса является лимитирующей.

Анализ кривых с использованием модели Марутовского показал (рис. 4), что внешний массоперенос контролирует процесс адсорбции ионов железа для образцов П и П-HS-Gly в течение первых 60 мин. Для модифицированных азабензолом образцов и азапан-2-оном вклад

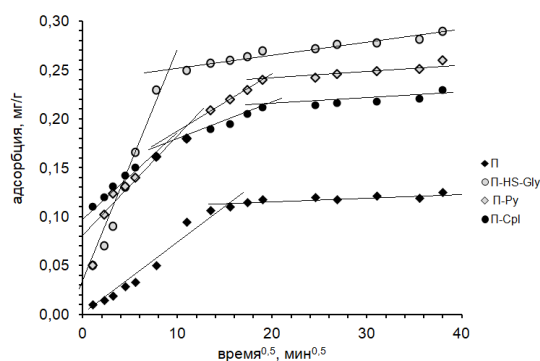


Рис. 5. Кривые кинетики адсорбции ионов железа в линейаризованных координатах модели Вебера-Морриса

Fig. 5. Curves of the kinetics of iron ion adsorption in linearized coordinates of the Weber-Morris model

внешней диффузии в процесс адсорбции ионов железа минимален, поскольку линейная зависимость их кинетических кривых в координатах внешнедиффузионной модели на начальных участках наблюдается в интервале до 10 и 30 минут, соответственно. Кроме того, начальные участки кинетических кривых этих образцов в линейной форме данного уравнения не проходят через начало координат (рис. 4), что предполагает значительный вклад остальных диффузионных стадий в сорбционное извлечение ионов металла.

Анализ кинетических кривых в координатах модели Вебера-Морриса (рис. 5) подтверждает смешанно-диффузионный характер процесса. Для модифицированных азепан-2-оном и азабензолом образцов можно выделить три стадии: пленочная диффузия, поверхностная диффузия и перенос в порах зерна сорбента. Влияние диффузии в пограничном слое на процесс адсорбции ионов железа для исходного и модифицированного аминокетановой кислотой образцов сорбента минимально.

Список литературы/References

1. Skolubovich Yu.L., Krasnova T.A., Use of underground waters of Kuzbass for drinking water supply, M.: Kompaniya, Sputnik+, 2001; 105. (In Russ.)

Заключение

Модифицирование сорбентов способствует увеличению равновесной адсорбционной ёмкости полукоса по отношению к ионам железа (II) из водных сред. Наиболее эффективным вариантом модифицирования является последовательная обработка сначала серной, а затем аминокетановой кислотами.

Кинетика адсорбции железа изученными сорбентами описывается уравнением псевдвторого порядка. Для всех исследуемых образцов характерен смешанно-диффузионный характер процесса. Для исходного и модифицированного аминокетановой кислотой сорбента лимитирующей стадией является пленочная диффузия, для остальных образцов диффузия в порах.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2. Skolubovich Yu.L., Voitov E.L., Volkov D.D., Gogina E.S., Krasnova T.A., Pupyrev E.I., Petrosyan V.S., The use of groundwater for water supply of settlements of the Kemerovo region Water purification. Water treatment. Water supply journal, 2019; 11 (143): 50-55. (In Russ.)

3. Datsko Yu.L., Zelentsov V.I., Kinetics and Mechanism of Methylene Blue Adsorption by a TiO₂/Diatomite Nanocomposite and Its Components, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2023; 59(3): 46-54. <https://doi.org/10.3103/S1068375523060078> (In Russ.)
4. Askarov R.T., Soldatov A.I., Adsorption kinetics of sulfide ions on the carbon surface, *Butlerov Communications*, 2014; 39(8): 119-123.
5. Fedotkin I.M., Koganovskii A.M., Roda I.G., Marutovskii R.M., Ob opredele-nii koeffitsienta vneshnego massoobmena i adsorbtsii iz rastvorov, *Fizicheskaya khimiya*, 1994; 48 (2): 473-475. (In Russ.)
6. Chugunov A.D., Filatova E.G., Pozhidaeva Yu.G., Adamovichb S.N., Oborinab E. N., Ushakovb I.A., Kinetics of Adsorption of nickel(II) Ions by Zeolite with Immobilized Thiosemicarbazide, *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2023; 16(2): 244-254.
7. Timofeev K.L., Maltsev G.I., Sviridov A.V., Sorption kinetics of indium, iron, and zinc ions on modified montmorillonite, *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2017; 72(3): 128-134.
8. Neudachina L.K., Petrova Yu.S., Zasukhin A.S., Osipova V.A., Gorbunova E.M., Larina T.Yu., Sorption kinetics of heavy metal ions by polysiloxane functionalized with 2-aminoethylpyridine groups, *Analytics and control*, 2011; 15(1): 87-95.
9. Babkin A.V., Neskromnaya E.A., Burakov A.E., Burakova I.V., A Kinetic on Copper (II) Adsorption from Aqueous Solutions on Graphene Oxide, *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2018; 24(1): 79-86. <https://doi.org/10.17277/vestnik.2018.01.pp.079-086>
10. Dremicheva E.S., Studying the sorption kinetics on peat ions of iron(III) and copper(II) from wastewater, *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2017; 72(4): 196-199. <https://doi.org/10.3103/S0027131417040034>
11. Alosmanov R.M. Investigation of the cobalt and nickel ions sorption kinetics by phosphorus-containing cationite, *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2010; 10(3): 427-732. (In Russ.)
12. Gupta S. S., Bhattacharyya K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review, *Advances in colloid and interface science*, 2011; 162 (1-2): 39-58.
13. Sveshnikova D.A., Suleimanov S.I., Khamizov R.Kh. The kinetics and mechanism of sulphate ion adsorption on KM-2 activated carbon *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2021; 21(4): 510-519. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3635> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Н.В. Гора – к.т.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Кемеровского государственного университета, Кемерово, Россия

Д.А. Чернышёв – аспирант Кемеровского государственного университета, Кемерово, Россия

О.В. Беляева – к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Кемеровского государственного университета, Кемерово, Россия

N.V. Gora – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry of the Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

D.A. Chernyshyov – Postgraduate student of Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

O.V. Belyaeva – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry of the Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

Статья поступила в редакцию 19.11.2024; одобрена после рецензирования 18.02.2025; принята к публикации 19.02.2025.

The article was submitted 19.11.2024; approved after reviewing 18.02.2025; accepted for publication 19.02.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544:577.115.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12796

Изучение различных методологических подходов к извлечению жирнокислотной фракции из сложной биологической матрицы и идентификация её состава с помощью хромато-масс-спектрометрии

Юрий Олегович Веляев^{1✉}, Александра Валентиновна Бородина²,
Константин Андреевич Пименов^{1,2}, Александр Рузвельтович Осокин¹

¹Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия, velyaevyo@yandex.ru ✉

²Институт Биологии Южных Морей РАН, Севастополь, Россия

Аннотация. Проведено изучение жирнокислотного состава биологической матрицы, полученной на основе экстракции липидов из двусторчатого моллюска *Polititapes aureus* (Gmelin, 1791), широко распространенного в Чёрном море, в том числе на севавтопольском его побережье. Экстракция липидной фракцией проводилась двумя методами: методом Фолча и методом Блая-Дайера. Пробоподготовка к проведению хромато-масс-спектрометрического исследования образцов в обоих случаях была одинаковой и максимально щадящая в плане длительности температурного режима и агрессивности химических реагентов с целью максимального сохранения нативной структуры выделенного из тканей моллюска жирнокислотного экстракта. В результате проведения анализа в тканях *P. aurea* всего было выявлено 14 насыщенных жирных кислот, в том числе: 12-Ме-13:0, 12-Ме-14:0, 14-Ме-16:0 и 20-Ме-21:0, 5 МНЖК и 9 ПНЖК. Из этих кислот было идентифицировано четыре омега-3, четыре омега-6 и четыре омега-9 кислоты. Наиболее ценными ПНЖК являются: 18:4n-3,6,9,12, 18:2n-6,9, 20:4n-6,9,11,14, 20:5n-3,6,9,12,15 и 22:6n-3,6,9,12,15,18. Также был обнаружен ряд стероидов. Результаты показали, что метод Фолча даёт большее извлечение веществ липидной природы, чем метод Блая-Дайера, что может быть объяснено большим химическим родством получаемого методом Фолча экстракта по отношению к нативным липидам изучаемого моллюска.

Ключевые слова: экстракция, липиды моллюсков, стероиды, жирные кислоты, дериватизация, метилэфирные эфиры жирных кислот, газовая хромато-масс-спектрометрия.

Благодарности: работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ, проект № FEFM-2023-0005 (№ гос. регистрации 123021300156-4). Часть этой работы также выполнена в рамках государственного научного задания ФИЦ ИнБЮМ РАН «Функциональные, метаболические и молекулярно-генетические механизмы адаптации морских организмов к условиям экстремальных экотопов Чёрного и Азовского морей и других акваторий Мирового океана.» (№ 124030100137-6).

Для цитирования: Веляев Ю.О., Бородина А.В., Пименов К.А., Осокин А.Р. Изучение различных методологических подходов к извлечению жирнокислотной фракции из сложной биологической матрицы и идентификация её состава с помощью хромато-масс-спектрометрии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 1. С. 73-89. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12796>

Original article

The study of various methodological approaches to the extraction of fatty acid fraction from a complex biological matrix and the identification of its composition using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS)

Yuri O. Velyaev^{1✉}, Alexandra V. Borodina²,
Konstantin A. Pimenov^{1,2}, Alexander R. Osokin¹

¹Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, yovelyaev@yandex.ru ✉

²Institute of Biology of the South Seas of the Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia

Annotation. The fatty acid composition of the biological matrix obtained on the basis of lipid extraction from the bivalve mollusk *Polititapes aureus* (Gmelin, 1791), widely distributed in the Black Sea, including on its Sevastopol coast, was studied. Lipid fraction extraction was carried out by two methods: the Folch method and the Bligh-Dyer method. Sample preparation for gas chromatography with mass spectrometry (GC/MS) examination of samples in both cases was the same and as gentle as possible in terms of the duration of the temperature regime and the aggressiveness of chemical reagents in order to maximize the preservation of the native structure of the fatty acid extract isolated from the tissues of the mollusk. As a result of the analysis, a total of 14 saturated fatty acids were detected in the tissues of *P. aurea*, including: 12-Me-13:0, 12-Me-14:0, 14-Me-16:0 and 20-Me-21:0, 5 SFAs and 9 PUFAs. Of these acids, four omega-3, four omega-6 and four omega-9 acids have been identified. The most valuable PUFAs are: 18:4n-3,6,9,12, 18:2n-6,9, 20:4n-6,9,11,14, 20:5n-3,6,9,12,15 and 22:6n-3,6,9,12,15,18. A number of sterols have also been found. The results showed that the Folch method provides a greater extraction of substances of a lipid nature than the Bligh-Dyer method, which can be explained by the greater chemical affinity of the extractant obtained by the Folch method in relation to the native lipids of the studied mollusk.

Keywords: extraction, shellfish lipids, sterols, fatty acids, deprivation, methyl esters of fatty acids, gas chromatography with mass spectrometry.

Acknowledgements: the work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project № FEFM-2023-0005 (state registration № 123021300156-4). Part of this work was also carried out within the framework of the state scientific assignment of the IBSS "Functional, metabolic and molecular genetic mechanisms of adaptation of marine organisms to the conditions of extreme ecotopes of the Black and Azov Seas and other waters of the World Ocean." (№ 124030100137-6).

For citation: Velyaev Yu.O., Borodina A.V., Pimenov K.A., Osokin A.R. The study of various methodological approaches to the extraction of fatty acid fraction from a complex biological matrix and the identification of its composition using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(1): 73-89. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12796>

Введение

Изучение липидного состава различных биологических объектов является на сегодняшний день достаточно актуальной задачей, особенно в контексте пищевого сырья, являющегося источником ценных и биологически важных для человека компонентов, к которым относятся, например, жирные кислоты (далее – ЖК). Поставщиком данного типа веществ являются либо масла, отжатые из некоторых растительных культур, таких как ядра подсолнечника, либо гидробионты, которые могут быть насыщены необходимыми жирными кислотами в различных соотношениях, которые во многом зависят от факторов их окружающей среды и их источников питания. Логичным является изучение возможности по получению нужного жирнокислотного состава в тканях моллюска в результате специфического его питания.

Для двустворчатых моллюсков, которые являются одним из наиболее часто встречающихся в сублитеральной зоне

морского побережья, встречается несколько типов питания, к которым относится детрит, куда входят инфузории, и бесцветные жгутиконосцы является источником насыщенных и моновенасыщенных C14-C18 жирных кислот, и бактериальная флора, содержащая в большом количестве насыщенные C14-C16 кислоты [1,2]. Соответственно, жирнокислотный состав данного моллюска, который актуален, например, при употреблении его в пищу, будет отличаться в зависимости от предпочтения типа его питания, поскольку в нём будут оставаться и исходные жирные кислоты и произведённые в биохимических циклах, преобладающих с учётом разницы исходного питания. Также жирнокислотный состав гидробионта будет зависеть и от воздействия на него факторов окружающей среды, например, солёности или температуры морской воды, в которой он обитает [3,4]. Так, например, при воздействии низких температур (от 0 до +3°C) у мидий *M. edulis* наблюдается увеличение содер-

жания фосфолипидов (структурных липидов), а также происходит снижение триацилглицеринов. При повышении температуры до $+8^{\circ}\text{C}$ наблюдается рост концентрации триацилглицеринов. Изменения в составе липидов сказываются и на составе жирных кислот из которых они состоят, например, при пониженных температурах изменяется содержание арахидоновой кислоты ($20:4n-6$), а при повышении температуры до $+8^{\circ}\text{C}$ наблюдается рост содержания стеариновой ($16:0$) и пауллиновой ($20:1n-7$) кислот в составе фосфолипидов [5].

Интересным и удобным для изучения биологическим объектом является род двустворчатых моллюсков *Polititapis aurea*, который мало исследован, обитает в Чёрном море, встречается на песчаных грунтах и достигает в длину до 50 мм (высота до 35 мм), а на Крымском побережье распространен на северо-западном и западном побережье [6]. Исследований биологической ценности этого вида моллюсков в Черноморском регионе очень мало [7], именно поэтому жирнокислотный состав этого моллюска вызывает научный интерес.

Важным звеном исследования жирнокислотного состава любого биологического объекта, предшествующим этапу дериватизации и дальнейшего анализа, является метод проведения экстракции целевой фракции из общей массы химических соединений, из которых состоит объект. Понятно, что жиры включают в себя соединения как неполярной, так и амфипатической природы, поэтому для их комплексного извлечения используются различные методики, отличающиеся друг от друга составами экстракционных смесей. Чаще всего для этих целей используют смесь хлороформ-метанол. Соответственно, на экстракции липидов этой смесью, взятой в разных соотношениях, и основываются два наиболее часто применяющихся метода извлечения жиров, а именно метод Фолча [8] и метод

Блая-Дайера [9]. Эти методы были разработаны более пятидесяти лет назад, но до сих пор сохраняют свою эффективность, в особенности в отношении сложных биологических матриц, полученных из различных объектов животного происхождения, в частности гидробионтов [10]. В последствии предпринимались многочисленные попытки, как усовершенствования данных методов путём увеличения циклов экстракции, введения дополнительных реагентов для подкисления проб [11] и отмывки экстрагированной части специальными растворами солей, в частности хлорида натрия или сульфата натрия [12], так и апробирования оригинальных методик, в которых либо полярная, либо неполярная фракция заменялись другими реагентами, такими как гексан, бутанол, этилацетат и метил-трет-бутиловый эфир [13]. Однако для всех этих методов был характерен одинаковый подход извлечения жиров, заключающийся в первоначальном разрушении связи жиров с белками полярными реагентами и последующей экстракции неполярными растворителями. Существуют также и другие способы разделения компонентов сложной биологической матрицы, основанные на микроволновой обработке образца [14], мацерации [15] и других методах разделения компонентов пробы, однако способы выделения липидов, представленные в методах Фолча и Блая-Дайера всё равно не теряют своей актуальности с учётом их актуализации под конкретные биологические объекты и способы дериватизации экстрагированного материала.

Соответственно, целью проведения исследования было сравнение жирнокислотного состава полученной липидной фракции, выделенной из двустворчатого моллюска *Polititapis aurea*, с помощью метода Фолча и метода Блая-Дайера и изучения специфичности данных методов по отношению к классам извлекаемых веществ.

Экспериментальная часть

Объектами исследований являлись двустворчатые моллюски *Polititapes aureus* (Gmelin, 1791), [16] обитающие на песчано-иловом грунте бухты Казачья (г. Севастополь) в Чёрном море [17]. Пробы взяты 18 марта 2024 г., в количестве 15 экземпляров взрослых особей. После вскрытия моллюсков, исследовали сумму мягких тканей одну часть (5.5 г) методом Фолча, другую (6.1 г) методом Блая-Дайера. На каждый метод брали по 5 повторностей, на каждую пробу приходилось по 0.7-0.9 г сырого веса ткани.

Экстракцию методом Фолча проводили следующим образом: каждую пробу гомогенизировали, а затем гомогенат экстрагировали хлороформ-метанольной смесью, взятой в соотношении 2:1 из расчёта на 1 г сырой массы 20 см³ смеси. Температура экстракции составляла 20°C. Процесс вели в течение суток, периодически встряхивая реакционную массу. Затем производили фильтрацию, путём добавления около 0.2 частей воды от её общего объема и до полного расслоения, и охлаждали. После чего отбирали нижнюю фазу, которая содержала экстрагированные липиды [7, 18].

Экстракцию методом Блая-Дайера проводили в отношении другой части отобранной пробы, которую также гомогенизировали, а затем гомогенат отбирали таким образом, чтобы на 1 г массы добавить 1 см³ хлороформа и 2 см³ метанола при тщательном перемешивании. Затем добавляли еще 1 см³ хлороформа и после перемешивания через 30 сек (примерно) добавляли 1 см³ воды и снова перемешивали смесь около 30 сек. После этого смесь фильтровали, а фильтрат центрифугировали, чтобы отделить хлороформную часть от водно-спиртовой. Для анализа брался хлороформный экстракт. При экстракции общих липидов из суммы мягких тканей двустворчатого моллюска *P. aurea* методом Фолча выделено – 5.0±0.2 г/100 г сырого веса ткани,

а при экстракции методом Блая-Дайера – 6.1±0.3 г/100 г сырого веса ткани.

После извлечения общих липидов методами Фолча и Блая-Дайера сухие экстракты липидов растворяли в хлороформе для дальнейшего разделения с помощью тонкослойной хроматографии (далее – ТСХ) на классы липидов: фосфолипиды, моноглицериды, диглицериды и стеринны, свободные жирные кислоты и триацилглицерины методом двумерной тонкослойной хроматографии, описанным ранее [19]. Для анализа использовали пластинки Sorbfil Plates ПТСХ-АФ-А (Краснодар, Россия), обработанные 10% спиртовым раствором фосфорно-молибденовой кислоты, сушили под струей воздуха и хранили в эксикаторе до использования до 3 суток. После нанесения пробы (1-5 мг липидов), рядом наносили стандарты фосфолипидов и триацилглицеринов. В качестве стандарта на ТСХ для триацилглицеринов использовали стандартные образцы ГСО 9437-2009 (жиры); а для фосфолипидов – лецитин (BioChemica). После хроматографического разделения пластины сушили и проявляли в термостате при t=100°C в течение 1-2 мин. Количественный анализ разделенных фракций липидов проводили денситометрически с использованием сканера HP Scanjet 200 с последующей обработкой файлов с расширением «jpg» программой «ТСХ менеджер 4.0.2.3D» [20]. Количественное определение липидных фракций представлено в единицах измерения % от общих липидов. Статистическую обработку полученных результатов (описательная статистика, оценка коэффициентов корреляции, дисперсионный анализ) выполняли с применением программы Grapher 7. Примеры ТСХ экстрактов общих липидов суммы мягких тканей моллюсков *P. aurea*, полученных методами Фолча и Блая-Дайера, представлены на рисунке 1.

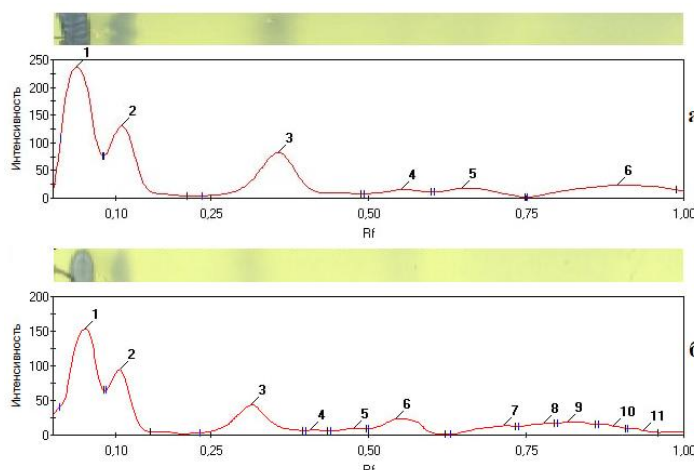


Рис. 1. Комплексный рисунок, полученный из отчета денситометрической программы «ТСХ менеджер 4.0.2.3D» после обработки ТСХ экстрактов суммарных тканей моллюска *P. aurea* методами: а – Фолча, б – Блая-Дайера.

Fig. 1. A complex figure obtained from the report of the densitometric program "TLC manager 4.0.2.3D" after TLC treatment of extracts of total tissues of the *P. aurea* mole using the methods: a – Folch, b – Blai-Dyer.

Часть полученных экстрактов общих липидов исследовалась хромато-масс-спектрометрически на содержание ЖК в НИЛ «Молекулярная и клеточная биофизика» ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет» с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» с масс-спектрометрическим детектором. Экстракты общих липидов были сконцентрированы на хроматографической бумаге, как описывалось выше, и доставлены в указанную лабораторию, где проводили гексаном (ХЧ, АО «ЭКОС-1»), взятом в объеме 5 см³, смыв закреплённой липидной фракции. Полученную смесь упаривали при температуре 35°C, что во избежание процессов окисления в пробе, а образовавшийся остаток метилировали. Данный способ транспортировки достаточно важен в целях сохранения нативной липидной фракции и повышения точности и достоверности проводимого качественного анализа. Метилирование выделенной фракции общих липидов проводилось следующим образом: липидный экстракт растворялся в 180 мкл диметилсульфоксида (ХЧ, АО «ЭКОС-1») и 20 мкл 25% метанольного раствора тетраметиламмония гидроксида

(ХЧ, Sigma-Aldrich). Растворение проводилось при перемешивании в течение 2 минут, с последующей обработкой 30 мкл йодметана (ХЧ, Sigma-Aldrich). Далее полученную смесь выдерживали в течение 20 минут при комнатной температуре, а затем добавляли гексан (ХЧ, АО «ЭКОС-1»). Затем пробу интенсивно перемешивали с помощью лабораторного шейкера ПЭ-6300 на протяжении 5 минут и центрифугировали на центрифуге-вortexе «Микроспин» FV-2400. Полученный гексановый экстракт, содержащий метилированные формы жирных кислот, переносили в вialу для проведения анализа. Объем пробы, вводимой в хроматограф, составлял 1 мкл. Для разделения компонентов пробы использовали капиллярную колонку HP-5MS UI (Agilent) с неподвижной фазой, представляющую собой 5%-фенил-95%-метилполисилоксан. Длина колонки составляла – 30 м, а внутренний диаметр – 0.25 мм. Толщина неподвижной фазы – 0.25 мкм. В качестве газа-носителя использовали гелий марки 6.0, расход которого составлял 1 см³/мин. Температурный режим колонки – градиентный с начальной температурой 80°C, изотермой 2.0 мин и нагревом 5°C/мин до

Таблица 1. Данные обработки ТСХ суммарных тканей *P. aureus*.

Table 1. TLC treatment data for total tissues *P. aureus*.

Метод	№ пика	Rf	Высота	Площадь	Площадь, %	Rs
Фолча	1	0.04	219	5663	39.33	1.236
	2	0.11	119	2842	19.74	1.493
	3	0.36	80	3157	21.93	1.019
	4	0.55	14	559	3.88	0.944
	5	0.65	16	800	5.56	1.587
	6	0.89	17	1377	9.56	
Блая-Дайера	1	0.05	130	3572	35.28	0.952
	2	0.11	82	1810	17.87	1.793
	3	0.31	41	1639	16.19	0.952
	4	0.41	06	118	1.17	2.438
	5	0.48	08	232	2.29	0.962
	6	0.54	22	890	8.79	2.417
	7	0.71	12	442	4.36	1.614
	8	0.78	15	451	4.46	1.052
	9	0.82	16	567	5.60	1.698
	10	0.89	10	282	2.79	1.002
	11	0.94	04	123	1.21	

280°C. На испарителе деление потока соответствовало 20:1, температура 280°C. Анализ проводили с использованием масс-спектрометрического детектора (далее – ГХ-МС) с электронной ионизацией (70 эВ) и температурой ионного источника 230°C. Температура переходной линии составляла 280°C. Полученный спектр регистрировали в диапазоне масс от 30 до 650 m/z [19]. Обработку полученной хромато-масс-спектрометрической информации проводили с помощью программного обеспечения Хроматэк Аналитик 3.1 (сборка 3.1.2211.3) и библиотеки масс-спектров – NIST 2020 с базой данных от 2 июня 2020 года (NIST MS Search v.2.66.121.82).

Каждая из липидных формул, представленная в результатах была получена путем соотнесения ее метилового эфира, образующегося при этерификации карбоксильной группы, с помощью программного обеспечения. Метилирование проводилось в целях снижения температуры кипения органических кислот при переводе их в более легколетучие соединения, которыми являлись метиловые эфиры этих кислот. Единицы измерения,

в которых приводится содержание компонентов, являются относительными величинами и характеризуются как отношение площади пика индивидуального соединения к сумме площадей всех размеченных на хроматограмме пиков. Для двойной верификации полученных данных параллельно использовали стандарт – стеариновую кислоту (ч., Химреактивснаб), прошедшую аналогичную обработку пробоподготовку. Время выхода стеариновой кислоты составило 11.235 мин, что соотносится со временем выхода этого же вещества в изучаемых образцах.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 показан пример данных, полученных по итогу проведения ТСХ, с программной расшифровкой пиков, представленных для этого же примера в таблице 1. Полученные пики идентифицировались частично по стандартным образцам, при этом в качестве стандарта для триацилглицеринов использовали стандартные образцы ГСО 9437-2009 (жиры), для фосфолипидов – лецитин (BioChemica), а частично по литературным данным, описанным в аналогичной методике разделения на ТСХ общих липидов мидий

Таблица 2. Содержание классов липидов в ОЛ суммарных тканей *P. aureus*, полученный методом ТСХ.

Table 2. The content of lipid classes in the total tissues of *P. aureus* obtained by TLC.

Метод экстракции	Классы липидов, в % от суммы общих липидов (усреднённые данные по всей выборке)					
	Фосфолипиды (пик 1 на рис. 1)	Моноглицериды (пик отсутствует на рис. 1)	диглицериды + стерины (пик 2 на рис. 1)	свободные жирные кислоты (пик отсутствует на рис. 1)	Триацилглицериды (пик 3 на рис. 1)	Другие (остальные пики)
Фолча	32.5±4.5	0.3±0.3	20.4±1.9	0.6±0.6	24.3±7.5	21.8±4.6
Блая-Дайера	29.6±3.7	0.3±0.3	21.9±2.9	2.6±2.0	17.2±4.2	28.5±2.3

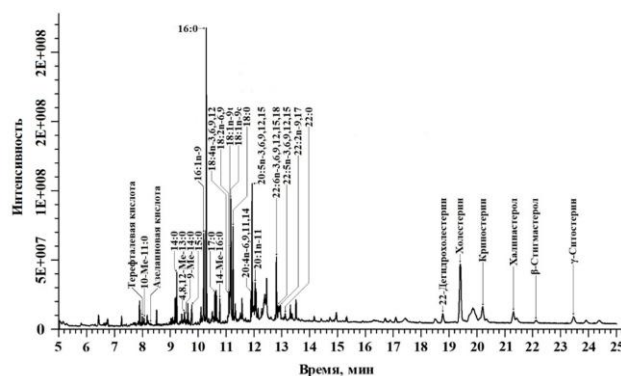


Рис. 2. Хроматограмма общих липидов суммарных тканей моллюска *P. Aurea*, выделенных по методу Фолча.

Fig. 2. Chromatogram of total lipids of the total tissues of the *P. Aurea* mollusk isolated by the Folch method.

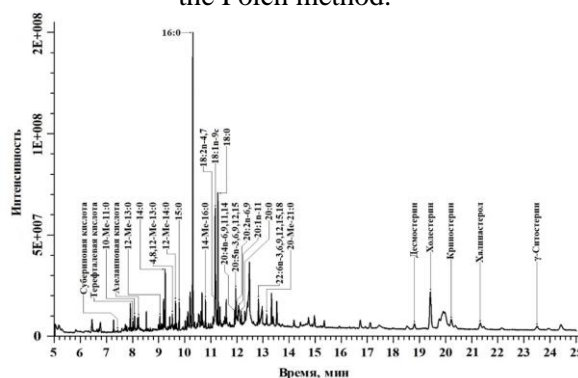


Рис. 3. Хроматограмма общих липидов суммарных тканей моллюска *P. Aurea*, выделенных по методу Блая-Дайера.

Fig. 3. Chromatogram of total lipids of the total tissues of the *P. Aurea* mollusk isolated by the Bligh-Dyer method.

[20]. Остальные неидентифицированные пики отнесены в группу «другие». Представленные в таблице 2 усреднённые по всей выборке данные показывают, что метод Фолча даёт несколько большее из-

влечение для фосфолипидов и триацилглицеринов, а методом Блая-Дайера, в тоже время, в большем количестве извлекается сумма свободных жирных кислот и других веществ.

Таблица 3. Биохимический состав суммарных тканей *P. aureus*, полученный методом ГХ-МС.
Table 3. Biochemical composition of total *P. aureus* tissues obtained by GC-MS method.

Вещество	Метод Блая-Дайера		Метод Фолча	
	Время выхода, мин	Доля, %	Время выхода, мин	Доля, %
10-Me-C11:0	8.071	0.894±0.169	8.057	0.302±0.183
12-Me-C13:0	9.039	1.176±0.188	-	-
C14:0	9.243	4.442±0.237	9.225	2.782±0.239
4,8,12-Me-C13:0	9.519	0.914±0.175	9.505	0.550±0.149
9-Me-C14:0	-	-	9.573	0.157±0.093
12-Me-C14:0	9.641	2.333±0.162	-	-
C15:0	9.780	2.207±0.125	9.766	0.935±0.173
C16:0	10.300	25.393±0.217	10.282	19.036±0.210
C17:0	-	-	10.594	1.451±0.156
14-Me-C16:0	10.787	2.398±0.239	10.770	1.702±0.191
C18:0	11.260	10.388±0.207	11.243	5.947±0.153
C20:0	12.153	1.062±0.125	-	-
C22:0	-	-	13.110	0.436±0.143
C20-Me-21:0	13.127	1.042±0.169	-	-
ΣНЖК		52.249±0.183		33.298±0.169
C16:1n-9	-	-	10.193	5.250±0.185
14-Me-C15:1n-6	-	-	10.239	0.187±0.143
C18:1n-9t	-	-	11.142	4.027±0.101
C18:1n-9c	11.160	14.959±0.126	11.167	8.043±0.110
C20:1n-11	12.049	3.577±0.137	12.031	2.812±0.173
ΣМНЖК		18.536±0.132		20.319±0.142
C18:4n-3,6,9,12	-	-	11.096	1.378±0.121
C18:2n-6,9	-	-	11.124	1.379±0.069
C18:2n-4,7	11.142	2.422±0.094	-	-
C20:4n-6,9,12,15	11.906	1.116±0.163	11.888	1.954±0.128
C20:5n-3,6,9,12,15	11.941	3.021±0.153	11.923	9.126±0.153
C20:2n-6,9	11.992	0.147±0.071	-	-
C22:6n-3,6,9,12,15,18	12.812	3.078±0.201	12.794	5.216±0.227
C22:5n-3,6,9,12,15	-	-	12.859	0.802±0.083
C22:2n-9,17	-	-	12.909	0.930±0.087
ΣПНЖК		9.784±0.1364		20.785±0.124
Субериновая кислота	7.587	0.217±0.206		
Терефталевая кислота	8.010	0.926±0.197	7.992	0.516±0.227
Азелаиновая кислота	8.222	0.779±0.168	8.204	0.134±0.141
Σ Дикарбоновых кислот		1.922±0.190		0.650±0.184
22-Дегидрохолестерин	-	-	18.750	1.488±0.188
Десмостерин	18.789	1.095±0.224	-	-
Холестерин	19.395	11.787±0.348	19.374	15.302±0.413
Криностерин	20.205	1.864±0.189	20.187	3.030±0.345
Халинастерол	21.305	1.831±0.224	21.284	2.396±0.318
β-Стигмастерол	-	-	22.108	0.792±0.259
γ-Ситостерин	23.469	0.931±0.227	23.437	1.938±0.293
Σ Стеринов		17.508±0.242		24.946±0.303

Результаты исследования фракции общих липидов методом ГХ-МС на содержание метиловых эфиров жирных кислот, полученных после дериватизации

исходной фракции, представлены на рисунках 2 и 3, а также в таблице 3.

При анализе жирнокислотного состава биологической матрицы обнаружено

всего – 35 соединений липидной природы (таблица 3). При этом методом Фолча было обнаружено и идентифицировано – 22 ЖК и 6 стериннов, а экстракция липидов методом Блая-Дайера, позволила выделить из тканей моллюска – 18 ЖК и 5 стериннов. Методом одного стандарта была определена концентрация стеариновой кислоты, которая присутствовала в обеих пробах. В экстракте, полученном методом Фолча её количество составило 1.993, а методом Блая-Дайера – 1.372 мкг.

На хроматограммах фиксировались различные идентифицируемые примеси. К таким соединениям можно отнести углеводородные соединения алифатического ряда. Данные вещества могут попадать в исследуемый образец либо из-за их наличия в исходном биологическом объекте, либо в ходе пробоподготовки в процессе использования различных органических растворителей. В первом случае, можно предположить, что их источниками могут быть бытовые стоки или загрязнители из водного транспорта. Моллюски-фильтраторы, как известно, накапливают различные вредные вещества из окружающей среды. Во втором случае, растворители, которые использовались, как на этапе экстракции, так и на этапе метилирования могли содержать примесные количества данных углеводородов, что не противоречит регламентирующей документации на выпускаемую продукцию, но может давать некоторый углеводородный фон при проведении масс-спектрометрических исследований сложной матрицы. В число таких загрязнителей и могут попадать различные углеводороды, которые обнаруживаются в ходе проведения анализа. Также нередко в небольших количествах встречаются следы фазы колонки, представленной 5%-фенил-95%-метилполисилисаном. К таким соединениям относятся различные вещества, присутствующие на хроматограмме и содержащие кремний. Кроме того, некоторые пики сложно идентифицировать,

что может быть обусловлено недостаточным разделением именно компонентов в этой области m/z в это время выхода. Данные примеси не являлись целевыми для исследования веществами и по этой причине не размечались на хроматограмме и, соответственно, не представлены в таблице.

Более детальное рассмотрение данных таблицы 3, может показать существенную разницу между способами экстракции липидной фракции двумя описанными методами, представленными ранее. Большой процент насыщенных жирных кислот (далее – НЖК) показывает метод Блая-Дайера, что может быть обусловлено условиями экстракции поскольку ненасыщенные жирные кислоты имеют растворимость более высокую, чем насыщенные, и она растёт с увеличением в кислотах числа изолированных двойных связей, но в определённых растворителях. Всего исследования выявили 14 НЖК в составе моллюска, 11 из которых было экстрагировано по методу Блая-Дайера, а 10 методом Фолча. В принципе, основные НЖК остаются постоянными в независимости от выбора метода. Основными кислотами в данном случае являются безусловно миристиновая (14:0), пальмитиновая (16:0), стеариновая (18:0) и отчасти 14-метилгексадекановая (14-Me-16:0) кислоты. Остальные насыщенные жирные кислоты содержатся в достаточно небольших количествах. К таким кислотам относятся 10-метилундекановая (10-Me-11:0), 4,8,12-триметилтридекановая (4,8,12-Me-13:0) и пентадекановая кислоты (15:0). В следовых количествах также встречаются индивидуальные для каждого метода ненасыщенные жирные кислоты, такие как 12-метилтридекановая (12-Me-13:0), 12-метилтетрадекановая (12-Me-14:0), эйкозановая (20:0) и избеженовая (20-Me-21:0), характерные для экстракции методом Блая-Дайера и 9-метилтетрадекановая (9-Me-14:0), маргариновая (17:0) и бегеновая (22:0) кислоты, которые отчётливо видны

в экстракте, полученном методом Фолча. Создаётся впечатление, что в целом метод Блая-Дайера лучше извлекает НЖК, в том числе и изокарбоновые или моно- и полиметилразделённые жирные кислоты, в то время как метод Фолча даёт общую экстракцию такого рода кислот, в особенности отличающихся по длине углеводородного радикала. Возможно, что и программное обеспечение просто позволяет точнее в общей массе, полученной после экстракции, идентифицировать по набору полученных ионов именно эти кислоты, а остальные, даже если и имеются на спектре, то не идентифицируются достаточно полно ввиду их недостаточного разделения, или наложения их сигнала, на сигнал от других, более часто встречающихся ионов. Следует отметить, что данные ЖК участвуют в метаболизме животных и человека, но особый интерес из них представляют так называемые ЖК с разветвленной цепью: 12-Ме-13:0 12-Ме-14:0 14-Ме-16:0 20-Ме-21:0. Согласно последним исследованиям, данные соединения играют активную роль в иммуномодулирующей функции тканей, поэтому они достаточно интересны с точки зрения их пищевой и биологической ценности [22].

Что касается ненасыщенных жирных кислот, то всего было определено пять мононенасыщенных жирных кислот (далее – МНЖК) и девять полиненасыщенных жирных кислот (далее – ПНЖК). Из этих кислот было идентифицировано четыре омега-3 (6,9,12,15-октадекатетраеновая, тимнодоновая, 4,7,10,13,16,19-докозагексаеновая и докозапентаеновая кислоты), четыре омега-6 (14-метилпентадек-9-еновая, линолевая, арахидоновая и 11,14-эйкозациеновая кислоты), и четыре омега-9 кислоты (элаидиновая, олеиновая, гипогейиновая и 5,13-докозациеновая кислоты). Необходимо отметить, что содержание ценных для здоровья человека омега жирных кислот в данном гидробионте достаточно впечатляющее, так общее относительное содержание

всех омега-3 жирных кислот составляет 16.5% по методу Фолча и 6.1% по методу Блая-Дайера. Суммарное содержание омега-6 жирных кислот составляет 3.5% по методу Фолча и 1.3% по методу Блая-Дайера. Омега-9 жирные кислоты идентифицируются в количестве 12% методом Фолча и 15% методом Блая-Дайера. Таким образом, наблюдается интересная закономерность, которая показывает, что методом Фолча происходит лучшее извлечение фракции ненасыщенных жирных кислот из суммарных тканей данного гидробионта и их последующее разделение и идентификация. В тоже время стоит отметить, что данный моллюск содержит достаточно большое количество ценных для здоровья человека жирных кислот. Некоторые из них, как например омега-3 жирные кислоты не синтезируются нашим организмом [23,24]. Огромное влияние на здоровье животных и человека оказывает докозагексаеновая кислота, которая присутствует в данном гидробионте. Она оказывает благотворное влияние на регулирование уровня триацилглицеринов, общего холестерина, резистентности к инсулину, кровяного давления, печеночных ферментов, маркеров воспаления и окислительного стресса. Кроме того, имеются доказательства её потенциальной пользы с точки зрения функции митохондрий, регуляции уровня липопротеидов плазмы и снижения риска внезапных сердечно-сосудистых осложнений, связанных с разрывом атеросклеротической бляшки [25]. Омега-6 жирные кислоты, обнаруженные в данном гидробионте, необходимы человеку для поддержания на нормальном уровне деятельности сердечно-сосудистой системы [26,27]. Те же омега-9-цис жирные кислоты встречаются в пищевых продуктах в достаточно низком количестве, но при этом обладают противовоспалительными свойствами, благоприятно влияют на работу зрительного аппарата, печени и ряда других систем человека [28]. Стоит отметить, что методом Фолча,

в отличие от метода Блая-Дайера, экстрагируется и определяется хромато-масс-спектрометрически в небольшом количестве жирная кислота C22:2n-9,17, которая относится к классу неметиленразделённых жирных кислот (далее – НМРЖК), имеющих в своём строении изолированные двойные связи. ЖК такого типа являются ценными компонентами биологических объектов, ввиду меньшей скорости их автоокисления по сравнению с обычными ПНЖК, что позволяет клеткам, построенным с их участием, дольше сохранять функциональность клеточных мембран [2]. Многие из идентифицированных в данном биологическом объекте ПНЖК усваиваются в нашем желудочно-кишечном тракте с помощью специфических белков [29], находящихся в эпителии стенок кишечника и в дальнейшем участвуют в биосинтезе различных тканей человека, локализуясь в основном в клеточных мембранах [30]. Таким образом, исходя из полученного содержания ПНЖК (18:4n-3,6,9,12; 18:2n-6,9; 20:4n-6,9,11,14; 20:5n-3,6,9,12,15; 22:6n-3,6,9,12,15,18) в данном моллюске, можно говорить о его высокой пищевой ценности, с точки зрения содержания соединений данной группы, для млекопитающих животных и человека.

В исследуемом образце также было обнаружено несколько двухосновных органических кислот, а именно субериновая, терефталевая и азелаиновая кислоты. Суммарное их количество невелико относительно остальных идентифицируемых соединений и составляет порядка 1.9% при экстракции по методу Блая-Дайера и 0.7% по методу Фолча. Авторы считают, что данные химические соединения являются контаминантами загрязнителями и попадают в гидробионты, которые обитают в сублиторальной прибрежной зоне, находящейся рядом с большим городским массивом. Соответственно, эти соединения имеют антропогенную природу и оказываются в составе суммарных тканей моллюска ввиду экологической

нагрузки, которая характерна для прибрежной зоны, где активно осуществляется человеческая деятельность. Например, источниками субериновой и азелаиновой кислоты могут быть как антропогенные источники, в том числе сжигание ископаемого топлива, так и продукты жизнедеятельности фитопланктона [31]. Затем образующийся аэрозоль [32] при лёгком ветре уносится в сторону побережья и там осаждается в прибрежном морском районе, где поглощается гидробионтами этой зоны. Другим источником этих же двухосновных органических кислот могут быть частицы микропластика [33] и пищевых упаковочных отходов, которые попадают в мировой океан и моря, а оттуда и в жителей данного ореола обитания, где они аккумулируются в результате их взаимодействия с окружающей водной средой, например, процессов питания и дыхания. Терефталевая кислота, как принято считать [34] является продуктом деградации микропластика, а именно полиэтилентерефталата. Этот материал, будучи самым распространённым материалом из всех пластмасс, широко применяется в пищевой и фармацевтической промышленности и активно связан с жизненным циклом человека. Следовательно, количество отходов данного микропластика будет увеличиваться по мере увеличения численности популяции человека в данном конкретно взятом регионе. Крымское побережье Чёрного моря является достаточно популярным местом среди туристов и проведения разного рода строительных работ, поэтому и антропогенное воздействие в этом регионе достаточно большое. Это находит отражение и в биохимическом составе многих гидробионтов сублиторальной зоны побережья.

Важным компонентом, не относящимся к группе карбоновых кислот, являются стерины, которые в достаточно значимом количестве были обнаружены нами и в составе тканей данного гидро-

бионта. В общей сумме нами было обнаружено и идентифицировано 8 соединений, относящихся к данному классу соединений. Их содержание в пробах общих липидов по методу Блая-Дайера составляет 17.5%, а по методу Фолча 24.9%. Следует отметить, что лучшее извлечение соединений с ненасыщенными связями осуществляется последним методом. В случае со стеринами эта закономерность тоже работает, и процент извлечённых соединений данной группы в пробе по отношению к другим компонентам больше по Фолчу. Данные соединения не носят примесный характер, а являются одними из основных соединений [35], фигурирующих в биохимическом цикле исследуемого моллюска. Конечно же основным представителем данных соединений, который содержится в пробе в большем количестве, является холестерин, о котором упоминается в начале работы, как о структурном компоненте клеточных мембран всех животных. Некоторые из присутствующих в данном моллюске ПНЖК, при совместном с холестерином потреблении, могут снижать негативное влияние образующихся в организме липопротеинов низкой плотности, и повышать полезный холестерин [36]. Присутствие 22-дегидрохолестерина обусловлено, по-видимому, некоторой спецификой питания фитопланктоном и обнаруживается только методом Фолча. Десмостерин (24-дегидрохолестерин), экстрагирующийся методом Блая-Дайера, имеет в своём составе дополнительную двойную связь в молекулярной структуре по сравнению с холестерином [37]. Он является биосинтетическим промежуточным предшественником последнего, участвующим в образовании липидов клеточных мембран [38]. Десмостерин является непосредственным предшественником холестерина в пути биосинтеза холестерина по Блоху [39]. Криностерин наряду с брассикастеролом являются продуктами биохимического цикла

стеринов в организме животных и микроорганизмов [40]. Они необходимы в том числе и для синтеза некоторых ферментов, необходимых для функционирования организма. Брассикастерол является плоскостным изомером криностерина. Он может экстрагироваться и совпадать с ним на хроматограмме. Эти изомеры имеют сходство с митохондриальными фитостеролами в жабрах мидий, а значит может попадать в данного гидробионта в том числе из пищи [41]. Халиностерол является антиоксидантом и ингибитором ацетилхолинэстеразы и однозначно участвует в биохимических процессах в организме рассматриваемого моллюска [42]. Данное вещество, помимо всего прочего, оказывает противодиабетическое действие, как и γ -ситостерин [43], а именно сильное ингибирующее действие на α -амилазу. Это может быть интересным в случае рассмотрения данного гидробионта с точки зрения его пищевой ценности. β -Стигмастерол также участвует в цикле стерина в организме моллюска, а, кроме того, обладает иммуностимулирующим потенциалом, что также благоприятно сказывается на пищевой ценности данного гидробионта [44].

Отличия в экстракции методами Фолча и Блая-Дайера показали, что наиболее подходящий метод для разделения соединений с ненасыщенными связями у моллюсков являлся метод Фолча, который в литературе приводится чаще для анализа ЖК различных объектов [45]. Метод Блая-Дайера, даёт лучшую экстракцию НЖК из тканей моллюсков. Количественное извлечение целевых компонентов также показало, что метод Фолча даёт большее извлечение веществ липидной природы с двойными связями в своём составе. Так если НЖК извлекаются практически одинаково, то МНЖК методом Фолча экстрагируется в два раза больше по массе, а ПНЖК в четыре раза больше. Стерины методом Фолча экстрагируются также в 2.7 раза больше. Неко-

торами авторами отмечается общий синергетический эффект данной смеси при разделении некоторых соединений, в частности активных по отношению к растворителям, обладающими способностью образовывать двойные связи, к которым относится и данная смесь [46]. Этим объясняется выбор данной смеси для экстракции различных жирных кислот и липидов в целом. Разница в экстрагировании двумя методами, которую мы видим в результате, может быть связана с большим количеством хлороформа в составе реактива Фолча. Хлороформ и метанол отличаются диэлектрической проницаемостью [47], которая будет влиять на растворимость, разделение компонентов и время выхода в конечную смесь тех или иных соединений, имеющих разную степень сродства к данным растворителям. Это и наблюдается в нашем случае, при одинаковом количестве атомов углерода в углеродном скелете молекулы, наличие двойной связи или нескольких связей, меняет диэлектрические характеристики молекулы, что хорошо описано в литературе [48, 49].

Заключение

Экстракция двумя методами (Фолча и Блая-Дайера) общей липидной фракции из реальной биологической матрицы, полученный на основе липидного экстракта моллюска *P. aurea*, обитающего в сублиторальной зоне севастопольского побережья, показала, что наиболее подходящим

методом для разделения соединений с насыщенными связями у моллюсков являлся метод Фолча, тогда как метод Блая-Дайера, позволяет лучше экстрагировать НЖК из тканей моллюсков. Методом Фолча было выделено 10 НЖК, 5 МНЖК и 7 ПНЖК, среди которых присутствует 1 НМРЖК, против 11 НЖК, 2 МНЖК и 5 ПНЖК полученных экстракцией методом Блая-Дайера. Количественное извлечение целевых компонентов также показало, что метод Фолча даёт лучшую экстракцию веществ липидной природы, в том числе стерина, а именно 6 против 5 полученных методом Блая-Дайера.

Вероятно, это обусловлено различающимися физико-химическими характеристиками получаемых для экстракции, путём смешения в разных соотношениях хлороформа и метанола, растворителей, а также экспозицией проб. Взятое соотношение хлороформа и метанола, используемое в методе Фолча, в отличие от метода Блая-Дайера, по всей видимости обладает большим сродством к органическим соединениям с кратными связями в составе их углеродного скелета, отличающимися большей полярностью за счёт специфического распределения электронной плотности в их молекулах на двойных связях.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Rozentsvet O.A., Fedoseeva E.V., Terekhova V.A. Lipidnye biomarkery v ehkologicheskoy otsenke pochvennoy bioty: analiz zhirnykh kislot. *Biology Bulletin Reviews*. 2019; 139(2): 161-177. <http://doi.org/10.1134/S0042132419020078>
2. Zhukova N.V. Diss. dokt. biol. nauk. Vladivostok. 2009. 267 p. (In Russ.)

3. Bakhmet I.N., Fokina N.N., Ruokolainen T.R. Changes of Heart Rate and Lipid Composition in *Mytilus Edulis* and *Modiolus Modiolus* Caused by crude oil pollution and low salinity effects. *Journal of Xenobiotics*. 2021; 11(2): 46-60. <http://doi.org/10.3390/jox11020004>
4. Fokina N.N., Ruokolainen T.R., Nemova N.N., Martynova D.M., Sukhotin A.A. Fatty acids distribution in seston, tissues,

and faecal pellets of blue mussels *Mytilus edulis* L. *Doklady Biochemistry and Biophysics*. 2020; 495(1): 311-318. <http://doi.org/10.1134/S1607672920060046>

5. Fokina N.N., Ruokolainen T.R., Bakhmet I.N., Nemova N.N. Role of lipids in adaptation of mussels *Mytilus edulis* L. of the White Sea to rapid changes in temperature. *Doklady Biochemistry and Biophysics*. 2014; 457: 155-157. <http://doi.org/10.1134/S1607672914040103>

6. Tanrıverdi R., Gökoğlu M., Korun J., Raziye Y.T. A preliminary study on the traits of *Chamelea gallina* (Linnaeus, 1758) in the Gulf of Antalya, Mediterranean Coast of Turkey (Levantine Sea). *Acta Aquatica: Aquatic Sciences Journal*. 2019; 6(2): 103-108. <http://doi.org/10.29103/aa.v6i1.1551>

7. Borodina A.V. Zadorozhny P.A. Distinctive variations in carotenoid accumulation in tissues of the clam *Polititapes aureus* (Gmelin, 1791) from the Black Sea. *Russian Journal of Marine Biology*. 2022; 48(5): 393-397. <http://doi.org/10.1134/S1063074022050145>

8. Folch J., Lees M., Sloane Stanley C.H. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissue. *Journal of Biological Chemistry*. 1957; 226(1): 497-509. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)64849-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)64849-5)

9. Bligh E.G., Dyer W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can J. Biochem Physiol*. 1959; 37(8): 911-917. <https://doi.org/10.1139/o59-099>

10. Iverson S.J., Lang S.L.C., Cooper M.H. Comparison of the Bligh and Dyer and Folch methods for total lipid determination in a broad range of marine tissue. *Lipids*. 2001; 36(11): 1283-1287 <https://doi.org/10.1007/s11745-001-0843-0>

11. Vostrikova N.L., Kuznetsova O.A., Kulikovskiy A.V. Methodological aspects of lipid extraction from biological matrices. *Theory and practice of meat processing*. 2018; 3 (2): 4-21. <https://doi.org/10.21323/2414-438X-2018-3-2-4-21>

12. Aripovsky A.V., Kolesnik P.O., Kulagina T.P., Titov V.N. Podgotovka probdlya gazohromatograficheskogo opredele-niya zhirnyh kislot: preimushchestva bez-ekstrakcionnogo metoda s pryamoj pereeter-ifikaciej lipidov vysushennyh biolog-icheskikh prob. *Klinicheskaya Laboratornaya Diagnostika*. 2018; 63 (3): 141-147 <https://doi.org/10.18821/0869-2084-2018-63-3-141-147>

13. Reis A., Rudnitskaya A., Blackburn G.J., Fauzi N.M., Pitt A.R., Spickett C.M. A comparison of five lipid extraction solvent systems for lipidomic studies of human LDL. *J. Lipid Res*. 2013; 54: 1812-1824 <https://doi.org/10.1194/jlr.M034330>

14. Ferrara D., Beccaria M., Cordero C.E., Purcaro G. Comprehensive comparison of fatty acid methyl ester profile in different food matrices using microwave-assisted extraction and derivatization methods and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with flame ionization detection. *Advances in Sample Preparation*. 2024; 11: 100124 <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2024.100124>

15. Costa R., Beccaria M., Grasso E., Albergamo A., Oteri M., Dugo P., Fasulo S., Mondello L. Sample preparation techniques coupled to advanced chromatographic methods for marine organisms investigation. *Analytica Chimica Acta*. 2015; 875: 41-53 <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2015.03.032>

16. Jelektronnyj resurs. Available at: <https://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=246150> (accessed 22 June 2024).

17. Revkov N.K. Macrozoobenthos of the Ukrainian zone of the Black Sea. In: Biological resources of the Black Sea and Sea of Azov. Ereemeev V.N., Gaevskaya A.V., Shul'man G.E., Zagorodnaya Yu.A. editors. Sevastopol: EKOSI-Gidrofizika; 2011. pp. 140-162. <http://doi.org/10.13140/RG.2.1.4583.7280>

18. Voronin A.V. The densitometric quantitation of some drugs in whole blood. *Bashkortostan medical journal*. 2018; 13,2(74): 40-43.

19. Borodina A.V., Velyaev Yu.O., Osokin A.R. Comprehensive methodological approach to determining lipids in clams. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2023; 53(4): 662–672. <http://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-4-2464>
20. Kopytov Y.P. Novyj variant tonkoslojnoj hromatografii lipidov i uglevodov. *Marine ecology*. 1983; 13: 76-80
21. Renkevich A.Yu., Kulikov A.Yu. Developing and validating a quantitative determination method for 4-aminobutanoic acid in sodium alendronate tablets using micellar thin layer chromatography. *Methods and Objects of Chemical Analysis*. 2013; 8(4): 199-206.
22. Zhao Y., Peng L., Yang L-C., Xu X-D., Li W-J., Luo X-M., Jin X. Wedelolactone regulates lipid metabolism and improves hepatic steatosis partly by AMPK activation and up-regulation of expression of PPAR α /LPL and LDLR. *PLOS ONE*. 2015; 10(7): e0132720. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0132720>
23. Lu H., Wang Z., Cao B., Cong F., Wang X., Wei W. Dietary sources of branched-chain fatty acids and their biosynthesis, distribution, and nutritional properties. *Food Chemistry*. 2024; 431: 137158. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137158>
24. Khan I., Hussain M., Jiang B., Zheng L., Pan Y., Hu J., Khan A., Ashraf A., Zou X. Omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids: Metabolism and health implications. *Progress in Lipid Research*. 2023; 92(15): 101255. <https://doi.org/10.1016/j.plipres.2023.101255>
25. Karageorgou D., Rova U., Christakopoulos P., Katapodis P., Matsakas L., Patel A. Benefits of supplementation with microbial omega-3 fatty acids on human health and the current market scenario for fish-free omega-3 fatty acid. *Trends in Food Science & Technology*. 2023; 136(4): 169-180. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.04.018>
26. Banaszak M., Dobrzyńska M., Kawka A., Gorna I., Wozniak D., Przysławski J., Drzymała-Czyż S. Role of Omega-3 fatty acids eicosapentaenoic (EPA) and docosahexaenoic (DHA) as modulatory and anti-inflammatory agents in non-communicable diet-related diseases e Reports from the last 10 years. *Clinical Nutrition ESPEN*. 2024; 63: 240-258. <https://doi.org/10.1016/j.clnesp.2024.06.053>
27. Bishekolaei M., Pathak Y. Influence of omega n-6/n-3 ratio on cardiovascular disease and nutritional interventions. *Human Nutrition & Metabolism*. 2024; 37: 200275
28. Schulze M.B., Minihane A.M., Saleh R.N.M., Risérus U. Intake and metabolism of omega-3 and omega-6 polyunsaturated fatty acids: nutritional implications for cardiometabolic diseases. *Lancet Diabetes Endocrinol*. 2020; 8(11): 915-930. [https://doi.org/10.1016/S2213-8587\(20\)30148-0](https://doi.org/10.1016/S2213-8587(20)30148-0)
29. Farag M.A., Gad M.Z. Omega-9 fatty acids: potential roles in inflammation and cancer management. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*. 2022; 20(1): 48. <https://doi.org/10.1186/s43141-022-00329-0>
30. Xu E., Chen C., Fu J., Zhu L., Shu J., Jin M., Wang Y., Zong X. Dietary fatty acids in gut health: Absorption, metabolism and function. *Animal Nutrition*. 2021; 7(4): 1337-1344. <https://doi.org/10.1016/j.aninu.2021.09.010>
31. Mallick R., Basak S., Duttaroy A.K. Fatty acids and evolving roles of their proteins in neurological, cardiovascular disorders and cancers. *Progress in Lipid Research*. 2021; 83: 101116. <https://doi.org/10.1016/j.plipres.2021.101116>
32. Kawamura K., Bikkina S. A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: Molecular distributions, sources and transformation. *Atmospheric Research*. 2016; 170: 140-160.
33. Song Y., Li J., Tsona N.T., Liu L., Du L. Enrichment of short-chain organic acids transferred to submicron sea spray aerosols. *Science of the Total Environment*.

- 2022; 851: 158122. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158122>
34. Caracci E., Vega-Herrera A., Dachs J., Berrojalbiz N., Buonanno G., Abad E., Llorca M., Moreno T., Farré M. Micro(nano)plastics in the atmosphere of the Atlantic Ocean. *Journal of Hazardous Materials*. 2023; 450(6): 131036. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131036>
35. Tourovaa T.P., Sokolovaa D.Sh., Nazinaa T.N., Gruzdeva D.S., Laptev A.B. Phylogenetic diversity of microbial communities from the surface of polyethylene terephthalate materials exposed to different water environments. *Microbiology*. 2020; 89(1): 96-106. <https://doi.org/10.1134/S0026261720010154>
36. Fidalgo Rodríguez J.L., Dynarowicz-Latka P., Miñones Conde J. How unsaturated fatty acids and plant stanols affect sterols plasma level and cellular membranes? Review on model studies involving the Langmuir monolayer technique. *Chemistry and Physics of Lipids*. 2020; 232: 104968. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2020.104968>
37. Tan K., Zhang H., Li S., Ma H., Zheng H. Lipid nutritional quality of marine and freshwater bivalves and their aquaculture potential. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2021; 62(25): 6990-7014. <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1909531>
38. Xu M., Zhang Y., Wu B., Zhang Y., Qiao M., Singh G., Ólafsdóttir E.S., Pálsson S., Heiðmarsson S., Boer H., Þorsteinsdóttir M., Þorkelsson G., Aðalbjörnsson B.V. A critical review of the edible seaweed *Palmariapalmata* (L.) Weber & Mohr and its bioactive compounds in the «omics» era. *Algal Research*. 2024; 82: 103606. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2024.103606>
39. Vainio S., Jansen M., Koivusalo M., Rog T., Karttunen M., Vattulainen I., Ikonen E. Significance of Sterol Structural Specificity desmosterol cannot replace cholesterol in lipid rafts. *The journal of biological chemistry*. 2006; 281(1): 348-355. <https://doi.org/10.1074/jbc.M509530200>
40. Singh P., Saxena R., Srinivas G., Pande G., Chattopadhyay A. Cholesterol Biosynthesis and Homeostasis in Regulation of the Cell Cycle. *PLOS ONE*. 2013; 8(3): e58833. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0058833>
41. Leblond J.D., Sabir K., Whittemore H.L. Sterol Composition of the Peridinin-Containing Dinoflagellate *Gertiastigmatica*, a Member of the Kareniaceae without a Canonical Haptophyte-Derived Plastid. *Protist*. 2023; 174(2): 125939. <https://doi.org/10.1016/j.protis.2023.125939>
42. Fiorini R., Ventrella V., Trombetti F., Fabbri M., Pagliarani A., Nesci S. Lipid-protein interactions in mitochondrial membranes from bivalve mollusks: molecular strategies in different species. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B Biochemistry and Molecular Biology*. 2019; 227:12-20. <https://doi.org/10.1016/j.cbpb.2018.08.010>
43. Islam N., Choi S.H., Moon H.E., Park J.J., Jung H.Ah., Woo M.H., Woo H.C., Choi J.S. The inhibitory activities of the edible green alga *Capsosiphon fulvescens* on rat lens aldose reductase and advanced glycation end products formation. *European Journal of Nutrition*. 2014; 53: 233-242. <https://doi.org/10.1007/s00394-013-0521-y>
44. Balamurugan R., Duraipandiyan V., Ignacimuthu S. Antidiabetic activity of γ -sitosterol isolated from *Lippianodiflora* L. in streptozotocin induced diabetic rats. *European Journal of Pharmacology*. 2011; 667: 410-418. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2011.05.025>
45. Narloch I., Wejnerowska G. A Comparative analysis on the environmental impact of selected methods for determining the profile of fatty acids in cheese. *Molecules*. 2023; 28: 4981. <https://doi.org/10.3390/molecules28134981>
46. Polok K., Subba N., Gadomski W., Sen P. Search for the origin of synergistic solvation in methanol/chloroform mixture



using optical Kerr effect spectroscopy. *Journal of Molecular Liquids*. 2022; 345: 117013. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117013>

47. Sıdır Y.G., Sıdır I. Solvent effect on the absorption and fluorescence spectra of 7-acetoxy-6-(2,3-dibromopropyl)-4,8-dimethylcoumarin: Determination of ground and excited state dipole moments. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013; 102: 286-296. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.018>

48. Lizhi Hu., Toyoda K., Ihara I. Dielectric properties of edible oils and fatty acids as a function of frequency, temperature, moisture and composition. *Journal of Food Engineering*. 2008; 88(2): 151-158. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.12.035>

49. Alviso D., Zarate C., Artana G., Duriez T. Regressions of the dielectric constant and speed of sound of vegetable oils from their composition and temperature using genetic programming. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2021; 104: 104175. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104175>

Информация об авторах / Information about the authors

Ю.О. Веляев – к.т.н., доцент кафедры «Пищевые технологии и оборудование», ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Политехнический институт, Севастополь, Россия

А.В. Бородин – к.б.н., старший научный сотрудник отдела физиологии животных и биохимии, ФИЦ Института Биологии Южных Морей им. А.О. Ковалевского РАН, Севастополь, Россия

К.А. Пименов – ведущий инженер отдела физиологии животных и биохимии, ФИЦ Института Биологии Южных Морей им. А.О. Ковалевского РАН, Севастополь, Россия

А.Р. Осокин – младший научный сотрудник НИЛ «Биоресурсный потенциал приморской территории», ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь, Россия

Yu.O. Velyaev – PhD in Technology, associate professor of the department «Food Technologies and Equipment», Sevastopol State University, Polytechnical Institute, Sevastopol, Russia, e-mail: velyaevyo@yandex.ru; ORCID ID: 0000-0003-0372-2458

A.V. Borodina – Ph.D of biological sciences, Senior Researcher, Senior Researcher, Department of Animal Physiology and Biochemistry, A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Sevastopol, Russia, e-mail: borodinaav@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-8468-8372

K.A. Pimenov – lead engineer, Department of Animal Physiology and Biochemistry, A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Sevastopol, Russia, e-mail: kapimenov@yandex.ru, ORCID ID: 0009-0008-4516-6924

A.R. Osokin – junior researcher, Research Laboratory «Bioresource potential of the littoral territory», Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, e-mail: ruzvelt1@yandex.ru; ORCID ID: 0009-0003-5962-1899

Статья поступила в редакцию 08.10.2024; одобрена после рецензирования 18.02.2025; принята к публикации 19.02.2025.

The article was submitted 08.10.2024; approved after reviewing 18.02.2025; accepted for publication 19.02.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 631.489

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12797

Агроэкологические показатели поглотительной способности чернозема при разливе нефтепродуктов

**Юлия Сергеевна Горбунова[✉], Антон Викторович Белик,
Светлана Николаевна Божко, Алина Сергеевна Прокопенко,
Татьяна Анатольевна Девятова**

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, gorbunova.vsu@mail.ru[✉]

Аннотация. Статья посвящена изучению агроэкологических показателей поглотительной способности чернозема. В современных условиях ведения специальной военной операции (СВО) почвенный покров Луганской Народной Республики (ЛНР) испытывает на себе антропогенное воздействие в виде разлива дизельного топлива при заправке специальной военной техники. Проведено исследование локальных данных по изменению в содержании физико-химических свойств чернозема, что позволяет говорить о процессе сорбции – основном механизме обменной поглотительной способности почв. Цель работы – установить негативное воздействие от разлива дизельного топлива при заправке военной техники на свойства почв Сватовского района ЛНР.

Исследуемая территория характеризуется интенсивным сельскохозяйственным использованием земельных ресурсов. В результате чего наблюдается снижение содержания гумуса в верхних слоях почвы. Окраска почвы темно-серая, обусловлена присутствием гумусовых веществ и обогащена включением спекшихся частиц грунта, которые образовались вследствие частичного выгорания гумуса при взрывах зарядов. За длительный период использования (распашки) черноземов, расположенных в степной зоне, произошла смена ксерофильной степной растительности мезофильными сельскохозяйственными культурами. В последние годы 2022-2024 прослеживается обратная тенденция, связанная с отсутствием сельскохозяйственных культур на исследуемой территории и зарастание ее ксерофильной степной растительностью.

В загрязненных почвах содержание гумуса в 0-10 см слое выше (составляет 4.45%), чем в фоновых (3.98%) из-за сорбционной способности черноземных почв. Минимальная величина pH водной суспензии отмечается на территории фонового участка. На загрязненном участке – реакция среды близка к нейтральной. В загрязненном черноземе, начиная с 20-30 см слоя почв гидролитическая кислотность отсутствует. В верхнем 0-10 см слое она составляет 1.45 ммоль(экв)/100 г почвы, что ниже по сравнению с аналогичным слоем фоновой почвы, где она составляет 2.69 ммоль(экв)/100 г почвы. Степень насыщенности почв основаниями в 0-10 см слое чернозема выше под загрязненными нефтепродуктами участками и составляет 96.6%. Эта величина на фоновой территории в 0-10 см слое чернозема составляет 93.6%. Все исследованные участки почвы, расположенные как на фоновой, так и на загрязненной территории, характеризуются высокой степенью насыщенности почв основаниями.

Ключевые слова: чернозем, нефтепродукты, поглотительная способность почв, территория проведения СВО.

Для цитирования: Горбунова Ю.С., Белик А.В., Божко С.Н., Прокопенко А.С., Девятова Т.А. Агроэкологические показатели поглотительной способности чернозема при разливе нефтепродуктов // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 1. С. 90-100.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12797>

Original article

Agroecological indicators of the absorption capacity of chernozem during an oil spill

Julia S. Gorbunova[✉], Anton V. Belik, Svetlana N. Bozhko,
Alina S. Prokopenko, Tatyana A. Devyatova

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, gorbunova.vsu@mail.ru[✉]

Abstract. The article is devoted to the study of agroecological indicators of the absorption capacity of chernozem. In modern conditions of conducting a special military operation (SMO), the soil cover of the Lugansk People's Republic (LPR) is experiencing anthropogenic impact in the form of a diesel fuel spill when refueling special military equipment. A study of local data on changes in the content of physicochemical properties of chernozem was carried out, which allows us to talk about the sorption process - the main mechanism of the exchange absorption capacity of soils. The purpose of the work is to establish the negative impact of diesel fuel spills when refueling military equipment on the soil properties of the Svatovsky district of the LPR.

The study area is characterized by intensive agricultural use of land resources. As a result, there is a decrease in the humus content in the upper layers of the soil. The color of the soil is dark gray, due to the presence of humic substances and enriched with the inclusion of sintered soil particles, which were formed as a result of partial burnout of humus during explosions of charges. Over a long period of use (ploughing) of chernozems located in the steppe zone, the xerophilic steppe vegetation was replaced by mesophilic agricultural crops. In recent years, 2022-2024, a reverse trend has been observed, associated with the absence of agricultural crops in the study area and its overgrowing with xerophilic steppe vegetation.

In contaminated soils, the humus content in the 0-10 cm layer is higher (4.45%) than in background soils (3.98%) due to the sorption capacity of chernozem soils. The minimum pH value of the aqueous suspension is observed in the background area. In a contaminated area, the reaction of the environment is close to neutral. In contaminated chernozem, starting from 20-30 cm of soil layer, there is no hydrolytic acidity. In the upper 0-10 cm layer it is 1.45 mmol(eq)/100 g of soil, which is lower compared to the same layer of background soil, where it is 2.69 mmol(eq)/100 g of soil. The degree of soil saturation with bases in the 0-10 cm layer of chernozem is higher under areas contaminated with oil products and amounts to 96.6%. This value in the background area in the 0-10 cm layer of chernozem is 93.6%. All studied soil areas, located both in the background and in the contaminated area, are characterized by a high degree of soil saturation with bases.

Keywords: chernozem, petroleum products, soil absorption capacity, territory of a special military operation.

For citation: Gorbunova J.S., Belik A.V., Bozhko S.N., Prokopenko A.S., Devyatova T.A. Agroecological indicators of the absorption capacity of chernozem during an oil spill. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(1): 90-100. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12797>

Введение

Уникальность чернозема, расположенного на территории активных боевых действий населенного пункта Макеевка в Сватовском районе Луганской области заключается в том, что в современных условиях ведения СВО он испытывает на себе антропогенное воздействие в виде разлива дизельного топлива при заправке военной техники. Помимо этого, исследуемая территория характеризуется интенсивным сельскохозяйственным использованием земельных ресурсов. Земельно-ресурсный потенциал почвенного покрова ЛНР одновременно можно

рассматривать и как природный объект, и как фактор производства сельскохозяйственной продукции. Сельскохозяйственная освоенность ЛНР за 2022 г. составила 70.6%, что выше, чем, например, в Белгородской области, где сельскохозяйственная освоенность территории составляет 70% или в Российской Федерации в целом 7.8% [1, 2].

За время исследования собран и обобщён фактический материал, проведён анализ локальных и региональных данных по изменению в содержании физико-химических свойств чернозема, что позволило сделать вывод: процесс сорбции –



Рис. 1. Расположение населенного пункта Makeevka в Сватовском районе ЛНР

Fig. 1. Location of the settlement of Makeevka in the Svatovsky district of the LPR

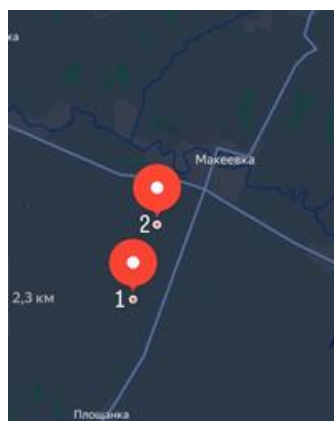


Рис. 2. Расположение точек отбора вблизи населенного пункта Makeevka в Сватовском районе ЛНР

Fig. 2. Location of sampling points near the settlement of Makeevka in the Svatovsky district of the LPR

основной механизм обменной поглощательной способности загрязненных нефтепродуктами почв. Состав почвенного поглощающего комплекса (ППК) зависит от типа почвообразования, а также связан с уровнем плодородия чернозема. Плодородие почв, в свою очередь, не может быть заменено альтернативным ресурсом, способным восполнять потребность человека в получении урожая. От состояния ППК зависит питательный режим почвы и ее свойства. Анализ их необходим для теоретического обоснования процесса трансформации чернозема Сватовского района Луганской области [3-6].

Цель работы – установить негативное воздействие от разлива дизельного топлива при заправке военной техники на свойства почв Сватовского района ЛНР.

Экспериментальная часть

Почвенные образцы отбирались летом 2023 года на территории ведения (на тот момент времени) активных боевых действий вблизи населенного пункта Makeevka в Сватовском районе ЛНР. Аналитические исследования были проведены в лаборатории экологического мониторинга ВГУ. В отобранных почвенных образцах определены основные физико-химические свойства, а также содержание

гумуса в черноземе. Установлены точные координаты заложенных почвенных разрезов: 1 – 49°21'23.58''N 38°02'54.81''E; 2 – 49°21'34.09''N 38°00'98.35''E (рис. 1-2). Объектом исследования является чернозем [9, 10].

Территория ЛНР расположена в степной природной зоне умеренного географического пояса и представлена 10 видами ландшафта. Сватовский район ЛНР находится в зоне разнотравно-типчаково-ковыльных степей, представлен волнистой равниной со средней высотой в 170 м над уровнем моря. Климат умеренно-континентальный, средняя температура самого жаркого летнего месяца составляет +21°C, а зимнего – -7°C. Коэффициент увлажнения меньше единицы с годовой суммой осадков менее 500 мм. На территории ЛНР насчитывается более ста рек, в почвенном покрове преобладают черноземы, сформировавшиеся в результате дернового процесса почвообразования, которые развиваются под лугово-степной и степной травянистой растительностью на различных преимущественно лессовых и лессовидных, почвообразующих породах [2].

Отбор почвенных образцов в количестве 90 штук проводился из 0-150 см почвенного разреза послойно (0-10, 10-

20...140-150 см) в трехкратной повторности в месте разлива дизельного топлива и на удалении от него (фоновый участок). Анализы основных свойств почв приведены для верхнего 0-50 см слоя почвы, т.к. именно он в большей степени реагирует на загрязняющие вещества, которые влияют на содержание гумуса и на физико-химические свойства почв. В качестве фонового участка исследовалась почва, идентичная по своим свойствам и составу, но не подверженная загрязнению от дизельного топлива. В отобранных почвенных образцах определялись основные физико-химические показатели почв и содержание гумуса по общепринятым методикам [7].

Измерение значений pH_{H_2O} определяли потенциометрическим методом в вытяжке из почвы, т.к. этот метод позволяет вести измерения в многокомпонентном растворе. Эффективный рабочий диапазон составляет около 16 порядков. Точность определения – 0.1%. В процессе лабораторных исследований использовался аквадистиллятор ДЭ-25М ЭМО «Завод», Санкт-Петербург, (Россия), электронные весы «DEMCOM DL-312» (310 г/0.01 г) (Россия), РН метр / иономер S500 SevenExcellence (S500-Fluoride) (США). Гидролитическую кислотность почвы определяли методом Каппена по взаимодействию 1 н. раствора CH_3COONa при pH 8.2 и соотношении почва–раствор 1:2.5.

В карбонатных почвах определение кальция и магния проводили комплексометрическим методом и методом Тюринга при $pH=10$ [7].

Степень насыщенности почв основаниями рассчитывают по формуле

$$V = 100\% S / (S + H),$$

где V – степень насыщения, S – сумма Ca^{2+} и Mg^{2+} , H – общая гидролитическая кислотность почвы. Содержание гумуса определяли методом Тюрина, который основан на окислении углерода почвы избытком дихромата калия в присутствии

серной кислоты [7]. Проведена математическая обработка данных [8].

Обсуждение результатов

Авторами работы [11] установлено, что в черноземах после длительного распахивания происходит уменьшение в содержании обменных катионов кальция и магния, а также наблюдается снижение в степени насыщенности почв основаниями, таких почв как, черноземы ЦЧР и ЛНР. Почвенный поглощающий комплекс (ППК) в черноземах представлен главным образом обменными катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Они вызывают коагуляцию коллоидов и способны удерживать одновременно две коллоидные частицы [12].

Лесистость исследуемой территории составляет менее 8%, которая распространена неравномерно в бассейнах рек Северский Донец, Айдар, на склонах речных долин, балок и оврагов [2]. Авторы работы [13-16] оценили роль лесополос в оптимизации почв и ландшафтов, доказали многоплановую роль лесополос в агролесомелиоративном обустройстве территории Центральной России, подчеркнув их необходимость.

Несмотря на то, что на территории, где были отобраны почвенные образцы летом 2023 года, активность боевых действий сократилась за счет закрепления территории за вооруженными силами РФ, использование военной техники, ее заправка продолжались. Происходило загрязнение атмосферы и почвенного покрова. При заправке военной техники почва загрязнялась топливом, и загрязняющие вещества накапливались в ней, также взрывчатые вещества после рассеивания в атмосферном воздухе частично оседали на почвенном покрове.

Согласно данным представительства ДНР в СЦКК за 2023 год [17] при эксплуатации специальной военной техники использовано более 15000000 т различного топлива. Кроме того, на территориях ДНР и ЛНР вооруженными силами Украины (ВСУ) были уничтожены хранилища

с топливом объемом более 250 тыс. т. Для упрощения и усреднения данных были сделаны расчеты по бензину.

По данным Министерства энергетики РФ, при сжигании 1 дм³ бензина образуется 2.35 кг CO₂. При сжигании 15000000 т топлива + 250000 т образуется: 15250000 т × 2.35 = 35840000 т CO₂. Объем газа при нормальных условиях при плотности $\rho = 1.98$ кг/м³ составит 70960000000 м³ (748 тыс. км³). Вместе с CO₂ выделяется сажа, угарный газ, оксиды азота и углеводороды, которыми насыщен воздушный бассейн территории, а в дальнейшем они частично оседают на почвенный покров и аккумулируются в гумусовой толще почвенного профиля [18].

Согласно [17] почти за три года обеими сторонами использовано 40200000 единиц артиллерийских боеприпасов. Кроме того, в боевых действиях используется большое количество ракет, реактивных взрывных устройств и менее мощных боеприпасов. Если принять размеры воронки от снарядов: $d - 4.5$ м, $h - 2.2$ м, $d_{\text{вн.в}} - 15$ м, где $d_{\text{вн.в}}$ – диаметр по внешнему валу выброшенного грунта, то объем выброшенного грунта снарядом калибра 155 мм составляет 11.7 м³. Суммарный объем грунта, выброшенного 40 млн 200 тыс. взрывами, равен примерно 470340000 м³. Площадь нарушенной территории диаметром 15 м включает саму воронку и окружность вокруг нее составляет 176 м² (для одной воронки). Суммарная площадь территории от воронок и земляных выбросов составит 7075 км².

Кроме механического перемещения и перемешивания почвы вследствие взрыва происходит ее загрязнение осколками от боеприпасов, которые встречаются в верхнем горизонте почв в виде металлических включений. По результатам исследований, проведенных в работах [19,20], средняя концентрация осколков на 1 м² почвы достигает 200 г/м².

Исследуемая почва имеет темно-серую окраску, которая обусловлена гуму-

совыми веществами и обогащена включением спекшихся частиц грунта, которые образовались вследствие частичного выгорания гумуса. Данное образование происходит при взрыве заряда, т.к. газообразные продукты находятся под давлением 250 тыс. атмосфер и нагреты до $t = 3500-4000^\circ\text{C}$ [18]. В черноземах, расположенных в степной зоне из-за их распадки, происходит смена ксерофильной степной растительности мезофильными сельскохозяйственными культурами. Поэтому ежегодно при использовании земель под сельскохозяйственные культуры наблюдалось недоиспользование некоторого количества влаги по сравнению с аналогичными целинными почвами, что отражалось в распределении катионов кальция. В последние годы 2022-2024 прослеживается обратная тенденция, связанная с отсутствием сельскохозяйственных культур на исследуемой территории и зарастание ее ксерофильной степной растительностью.

В исследуемых образцах почв Сватовского района ЛНР было определено содержание гумуса. По литературным данным известно, что, начиная с 1961 г. среднее содержание гумуса на территории Луганского региона снизилось с 4.7 до 4.1% в 2014 г. (данные агрохимической паспортизации грунтовых покровов).

Было установлено, что содержание гумуса в верхнем 0-10 см слое почв отобранных образцов на фоновом участке составляет 3.98%, что связано с интенсивным использованием почв для выращивания сельскохозяйственной продукции и выгоранием органического вещества почвы в результате использования реактивных взрывных устройств. В образцах, загрязненных дизельным топливом, содержание гумуса в верхнем 0-10 см слое почв составляет 4.45% (рис. 3). Данный участок также был подвержен взрывам и распространению осколков от боеприпасов. Большее содержание гумуса связано с сорбционной способностью разлитого на поверхности почвы

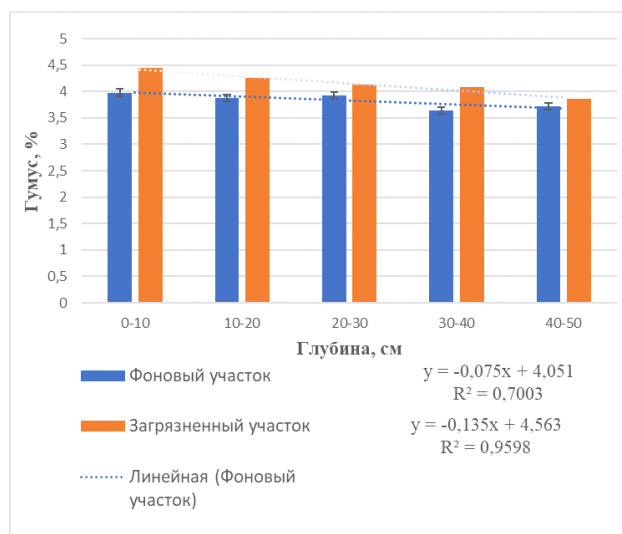


Рис. 3. Содержание гумуса, % в почвах населенного пункта Макеевка в Сватовском районе ЛНР

Fig.3. Humus content, % in the soils of the settlement of Makeevka in the Svatovsky district of the LPR

топлива. Вниз по профилю содержание гумуса в каждом 10-ти см слое почв уменьшается как на фоновом, так и на загрязненном участке, что говорит о дефиците гумуса в почве, где он является биоэнергетической основой плодородия и выполняет функцию регулятора биохимических процессов. Ещё одной причиной снижения содержания гумуса в почвенной толще чернозема по сравнению с аналогичными почвами является уменьшение внесения органических удобрений при интенсивном использовании почв в сельскохозяйственном производстве. За последнее десятилетие объемы внесения органических удобрений только сокращались, что, в свою очередь отразилось на свойствах почвы. Известно, что нельзя недооценивать роль органических удобрений при ведении сельского хозяйства, чтобы удовлетворить потребность растений в элементах питания [21].

Другой причиной сокращения содержания гумуса в почве является проведение СВО. В результате применения снарядов происходит частичное выгорание гумуса и образование спекшихся частиц почвы с ее перемешиванием в результате взрывов. Механическое перемешивание почвенных горизонтов происходит также

при проведении земляных фортификационных работ и строительстве заградительных сооружений. Согласно Уставу сухопутных войск [22] территория опорного пункта мотострелкового взвода (30-35 человек) достигает 12 га. В зоне СВО с обеих сторон находятся примерно 600000 человек, или приблизительно 20 000 взводов. Тогда суммарная территория укрепрайонов составит 240000 га или 2 400 км².

В зоне боевых действий находится не менее 60 тыс. блиндажей и инженерных заграждений, в составе которых заключено более 600000 м³ строительных материалов, как правило, древесины, дефицитной для территории степной зоны. При поражении военной техники происходит ее возгорание, утечка топлива, сопровождающаяся взрывами, разрушениями, что в свою очередь наносит урон окружающей природной среде с загрязнением и деструкцией поверхностного слоя почвы. По данным работы [20] в зоне боевых действий находилось более 2 700 км² лесов, при этом более трети пострадали от вырубки, всевозможных пожаров, ведения боевых действий. До 80 % территории зоны проведения СВО заминировано.

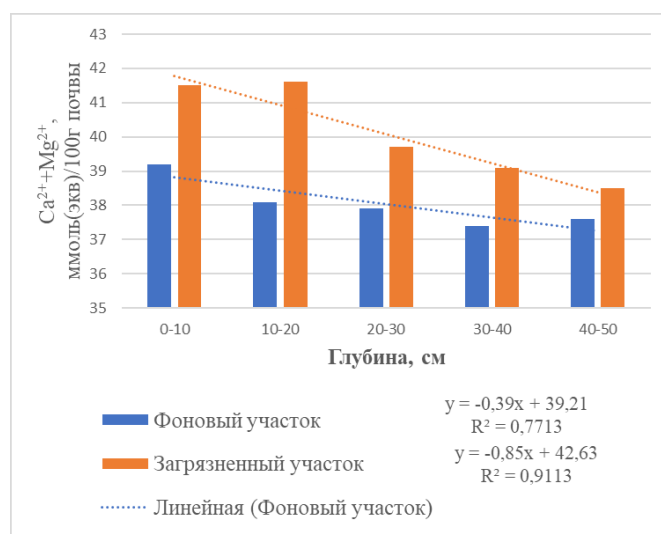


Рис.4. Содержание обменных катионов $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$, ммоль(экв)/100г почвы населенного пункта Макеевка в Сватовском районе ЛНР

Fig. 4. Content of exchangeable cations $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$, mmol(equiv)/100g of soil in the settlement of Makeevka in the Svatovsky district of the LPR

Таблица 1. Физико-химические свойства почв населенного пункта Макеевка в Сватовском районе ЛНР

Table. Physico-chemical properties of soils in the settlement of Makeevka in the Svatovsky district of the LPR

Глубина, см	pH H2O	Обменные катионы, ммоль(экв)/100г почвы		V, %
		Ca ²⁺ +Mg ²⁺	H ⁺	
чернозем (фоновый участок)				
0–10	6.18±0.62	39.2±1.43	2.69±0.72	93.6
10–20	6.17±0.59	38.1±1.38	2.25±0.74	94.4
20–30	6.29±0.52	37.9±1.22	1.83±0.66	95.4
30–40	6.40±0.54	37.4±1.27	1.57±0.59	96.0
40–50	6.56±0.47	37.6±1.17	1.28±0.52	96.7
чернозем (загрязненный нефтепродуктами участок)				
0–10	7.08±0.58	41.5±1.57	1.45±0.57	96.6
10–20	7.33±0.53	41.6±1.51	1.26±0.61	97.1
20–30	7.72±0.48	39.7±1.44	-	100
30–40	7.78±0.49	39.1±1.39	-	100
40–50	7.85±0.45	38.5±0.37	-	100

Для профиля чернозема, расположенного на фоновой территории села Макеевка Сватовского района ЛНР, характерно снижение в содержании обменных катионов кальция и магния с глубиной от 39.2 ммоль(экв)/100 г почвы в 0-10 см слое почвы (рис. 4) до 32.7 ммоль(экв)/100 г почвы в 140-150 см слое почв. Для аналогичных загрязненных нефтепродуктами почв сохраняется аналогичная закономерность за исключением верхних почвенных слоев, где содержание обменных

катионов кальция и магния увеличено по сравнению с фоном и составляет 41.5 ммоль(экв)/100 г почвы в 0-10 см слое почв (табл. 1). Перераспределение в составе обменных оснований объясняется дефицитом карбонатов кальция в условиях более кислой реакции среды pH=6.18 на фоновом участке в 0-10 см слое почвы по сравнению с загрязненным нефтепродуктами участке, где значение pH=7.08 в аналогичном слое почв (рис. 5). Данное заключение подтверждается

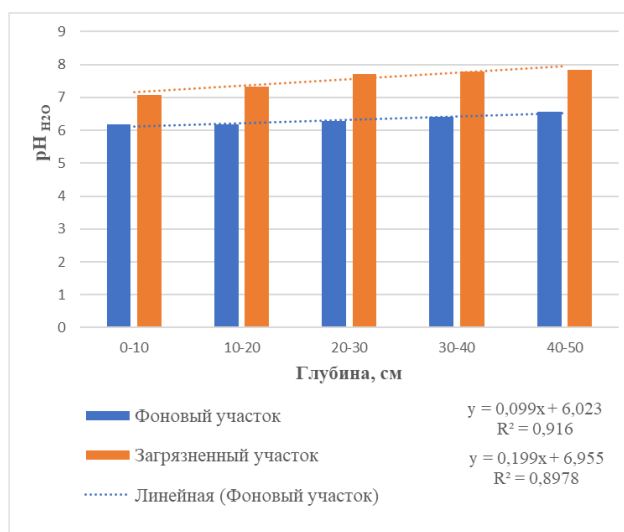


Рис.5. Значение pH H₂O почв населенного пункта Макеевка в Сватовском районе ЛНР
 Fig. 5. pH value of H₂O soils in the settlement of Makeevka in the Svatovsky district of the LPR

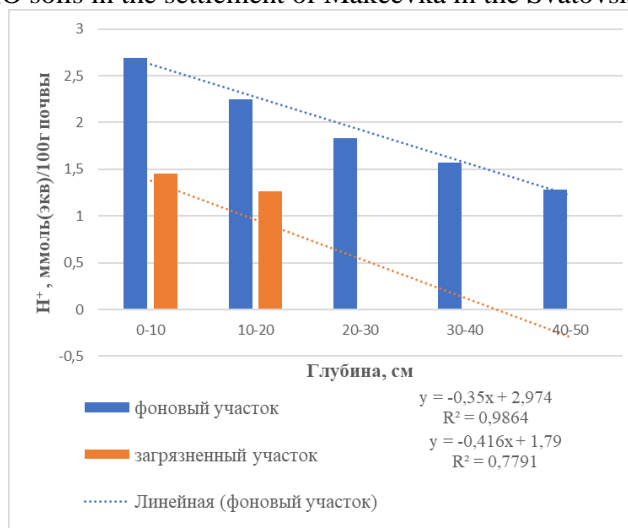


Рис.6. Содержание гидролитической кислотности H⁺, ммоль(экв)/100г почвы населенного пункта Макеевка в Сватовском районе ЛНР

Fig. 6. Content of hydrolytic acidity H⁺, mmol(equiv)/100g of soil in the settlement of Makeevka in the Svatovsky district of the LPR

работами многих авторов [3, 4, 23, 24]. Минимальная величина pH водной суспензии отмечается на территории фонового участка, а на загрязненном участке – реакция среды близка к нейтральной. Вниз по профилю происходит постепенное подщелачивание почвенного раствора (табл. 1).

Анализ состояния ППК чернозема в зоне проведения боевых действий и периодического разлива нефтепродуктов при заправке военной техники подтвердил наличие тенденций увеличения содержа-

ния суммы обменных оснований и степени насыщенности почв основаниями в верхних слоях почвы (табл. 1). В исследованных загрязненных черноземах, в противоположность фоновым выражено подщелачивание верхних слоев почв и стремление значений pH к нейтральному диапазону.

Величина гидролитической кислотности даёт представление об общем содержании в почве поглощённых ионов водорода, что служит показателем насыщенности почв основаниями. Чем меньше в черноземе поглощённых ионов водорода,

тем выше насыщенность почв основаниями. Гидролитическая кислотность включает менее подвижную часть ионов водорода, при отсутствии обменной кислотности не происходит угнетения роста и развития растений. В загрязненном черноземе, начиная с 20-30 см слоя почв гидролитическая кислотность отсутствует (рис. 6). В верхнем 0-10 см слое она составляет 1.45 ммоль(экв)/100 г почвы, что ниже по сравнению с аналогичным слоем фоновой территории, где она составляет 2.69 ммоль(экв)/100 г почвы, при движении вниз по профилю наблюдается уменьшение величины гидролитической кислотности (табл. 1).

Степень насыщенности почв основаниями в 0-10 см слое чернозема наибольшая под загрязненными нефтепродуктами участками и составляет 96.6%. Эта величина на фоновой территории в 0-10 см слое чернозема составляет 93.6%. Все исследованные участки почвы, расположенные как на фоновых, так и на загрязненных территориях, характеризуются высокой степенью насыщенности почв основаниями, что непосредственно отразилось на низких значениях гидролитической кислотности.

Заключение

Состояние почвенного покрова на территории ведения боевых действий (Сватовский район ЛНР) можно рассматривать как последствия антропогенного воздействия со стороны совокупности ряда факторов: перемещением и перемещиванием почвенных слоев и даже горизонтов, и загрязнением почвенного покрова нефтепродуктами, как следствие, изменением его состава и свойств, что, безусловно, негативно отражается на сельскохозяйственном использовании почв.

Исследуемая территория села Макевка Сватовского района ЛНР подвергается периодическому разливу дизельного

топлива, что приводит к трансформации почвенного покрова. Выявлено, что присутствие углеводов в почвенном покрове чернозема оказывает негативное влияние на его физико-химические свойства. В слоях почвы с содержанием нефтепродуктов увеличивается значение pH и содержание легкорастворимых солей.

Полученные результаты исследования можно использовать для дальнейшего мониторинга окружающей природной среды и прогнозирования состояния чернозема для принятия управленческих решений по их рациональному использованию и охране. Изменение физико-химических и химических свойств почв в результате загрязнения нефтепродуктами приводит к вытеснению воздуха, нарушению доступности почвенного раствора и питательных веществ для растений, что является главной причиной торможения их роста, развития и ведет к дальнейшей их гибели. Выявленные тенденции обуславливают необходимость изъятия загрязненных нефтепродуктами почв из сельскохозяйственного использования.

Для дальнейшего экологического восстановления сельскохозяйственного и лесного потенциала исследуемой территории необходимо организовать рациональное использование земельных ресурсов ЛНР, провести рекультивацию загрязненных различными видами топлива земель, восстановить утраченные леса и плодородие почвенного покрова.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Dannye Gosudarstvennogo Komiteta po zemel'nym otnoshenijam LNR. Available at: <http://goskomzemplnr.wixsite.com/gkzlnr> (data obrashhenija 10.10.2024).
2. Kosenko T.G. Zonal'nye osobennosti sel'skhozajstvennogo proizvodstva Rostovskoj oblasti. *Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal*. 2023; 1: 1-5. (In Russ.)
3. Turusov V.I., Cheverdin Ju.I. Kratkie itogi izuchenija i sovremennoe sostojanie agrolandshaftnogo kompleksa «Kamennaja step'». *Agriculture*. 2018; 6: 15-17. <https://doi.org/10.24411/0044-3913-2018-10604> (In Russ.)
4. Devjatova T.A. Antropogennaja dinamika i biodiagnostika jekologicheskogo sostojanija chernozemov CChR. Voronezh. 2006. 42 p. <http://earthpapers.net>
5. Gorbunova Ju.S., Devjatova T.A. Dinamika pokazatelej poglotitel'noj sposobnosti pochv posle pirogennogo vozdejstviya. *Sorbtsionnye i khromatograficheskiye protsessy*. 2019; 19(6): 718-725. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/2235> (In Russ.)
6. Deviatova T.A., Gorbunova Yu.S., Rumyantseva I.V. Basic property analysis of sod-forest soil covered by a forest fire in the territory of Usmansky pinery (RF). *Forestry 2019 IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 392; 2019: 012048 <https://doi.org/10.1088/1755-1315/392/1/012048> (In Russ.)
7. Shheglov D.I., Gromovik A.I., Gorbunova N.S. Osnovy himicheskogo analiza pochv. Voronezh, VSU Publishing House, 2019, 332 p. (In Russ.)
8. Dosphehov B.A. Metodika polevogo opyta (s osnovami statisticheskoy obrabotki rezul'tatov issledovanij) M.: Book on Demand. 2012. 352 p. (In Russ.)
9. Shishov L.L., Tonkonogov V.D., Lebedeva I.I., Gerasimova M.I. Klassifikacija i diagnostika pochv Rossii. Smolensk: Oycumena, 2004. 342 p. (In Russ.)
10. Polevoj opredelitel' pochv. M.: Soil. Institute named after V.V. Dokuchaeva. 2008. 182 p. (In Russ.)
11. Medvedev V.V., Aderihin P.G., Gavriljuk F.E., Chesnjak G.Ja. Russkij chernozem 100 let posle Dokuchaeva. M.: Science. 1983: 199-214. (In Russ.)
12. Chuhan O.G. Ocenka pochvennogo pogloshhajushhego kompleksa chernozemov i seryh lesnyh pochv. *Agrochemistry*. 2010; 10: 11-19. (In Russ.)
13. Chendev Ju.G., Bepalova E.S. Ocenka roli lesopolos v optimizacii pochv i landshaftov: literaturnyj obzor svedenij. *Scientific bulletins. Series: Natural Sciences*. 2019; 43(2): 124-133. <https://doi.org/10.18413/2075-4671-2019-43-2-124-133> (In Russ.)
14. Chendev Yu.G., Novykh L.L., Sauer T.J., Petin A.N., Zazdravnykh E.A., Burras C.L. Evolution of Soil Carbon Storage and Morphometric Properties of Afforested Soils in the U.S. Great Plains. Soil Carbon. Progress in Soil Science. Monograph. New York: Springer International Publishing, 2014: 475-482. https://doi.org/10.1007/978-3-319-04084-4_47
15. Novykh L.L., Chendev Y.G. Change in the Morphological Properties of Chernozems in an Agrosilvicultural Landscape. *Arid Ecosystems*, 2014; 4(1): 6-10. <https://doi.org/10.1134/S2079096114010065>
16. Chendev Yu.G., Sauer T.J., Ramirez G.H., Burras C.L. History of East European Chernozem Soil Degradation; Protection and Restoration by Tree Windbreaks in the Russian Steppe. *Sustainability*, 2015; 7(1): 705-724. <https://doi.org/10.3390/su7010705>
17. V nastojashhee vremya ezhdnevnyj rashod snarjadov v SVO / Predstavitel'stvo DNR v SCKK. 2023. Available at: <http://www.dnr-sckk.ru> (data obrashhenija: 19.09.2023)
18. Andreev K.K., Beljaev A.F. Teorija vzryvchatyh veshhestv. M: Oborongiz, 1960. 595 p.
19. Drozd G.Ja., Vereh-Belousova E.I. Izmenenie jekologicheskoy obstanovki re-

gionov Donbassa vsledstvie voennykh deystvij. Traektorija issledovanij – chelovek, priroda, tehnologii. 2024; 1: 36-50. (In Russ.)

20. Drozd G.Ja. Ocenka degradacii kachestva okruzhajushhej sredy Donbassa vsledstvie godovykh boevykh deystvij. *Agrotehnika i jenergoobespechenie*. 2023; 2(39): 90-100. (In Russ.)

21. Kosolapov V.M., Trofimov I.A., Trofimova L.S., Jakovleva E.P. Agrolandshafty central'nogo chernozem'ja. Rajonirovanie i upravlenie: monografija. M.: OOO «Nauka». 2015. 198 p. (In Russ.)

22. Mojseenko N.P. Boevoj ustav suhoputnykh vojsk. Chast' 2. Batal'on, rota. M.: Ministerstvo oborony RF. 2013. 801 p. (In Russ.)

23. Ahtyrcev A.B., Aderihin P.G., Ahtyrcev B.P. Lugovo-chernozemnye pochvy central'nykh oblastej Russkoj ravniny. Voronezh: Voronezh Publishing House. un-ta. 1981. 174 p. (In Russ.)

24. Shheglov D.I. Chernozemy centra Russkoj ravniny i ih jevoljucija pod vlijaniem estestvennykh i antropogennykh faktorov. M., Nauka, 1999. 214 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Ю.С. Горбунова – к.б.н., доцент кафедры экологии и земельных ресурсов Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

J.S. Gorbunova – PhD, associate professor, Department of ecology and land resources, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: gorbunova.vsu@mail.ru

А.В. Белик – к.б.н., доцент кафедры экологии и земельных ресурсов Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

A.V. Belik – PhD, associate professor, Department of ecology and land resources, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: anton_belik@rambler.ru

С.Н. Божко – к.б.н., доцент кафедры экологии и земельных ресурсов Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

S.N. Bozhko – PhD, associate professor, Department of ecology and land resources, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: sveta19691@yandex.ru

А.С. Прокопенко – бакалавр 4 курса кафедры экологии и земельных ресурсов Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

A.S. Prokopenko – 4th year bachelor of the Department of Ecology and Land Resources, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: lazukina.03@mail.ru

Т.А. Девятова – д.б.н., профессор, зав. кафедрой экологии и земельных ресурсов Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

T.A. Devyatova – Doctor Sci(Bio), professor, Head. Department of ecology and land resources, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: devyatova@bio.vsu.ru

Статья поступила в редакцию 09.01.2025; одобрена после рецензирования 04.02.2025; принята к публикации 05.02.2025.

The article was submitted 09.01.2025; approved after reviewing 04.02.2025; accepted for publication 05.02.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.777

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12798

Особенности синтеза полиакрилатных наносфер «ядро-оболочка» в присутствии полимерного ПАВ Pluronic P123

Дмитрий Михайлович Точилор¹, Ольга Валентиновна Слепцова¹✉,
Людмила Андреевна Корыстина²

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, slepts@gmail.com✉

²ПолиЛаб Воронеж, АО «Воронежсинтезкаучук», Воронеж, Россия

Аннотация. Эмульсионной полимеризацией в присутствии полимерного ПАВ Pluronic P123 в качестве эмульгатора осуществлен синтез полиакрилатных наносфер «ядро-оболочка» в виде водной дисперсии. Полимером ядра является полибутилметакрилат или полибутилакрилат, полимером оболочки – сетчатый поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилат. Наноразмер, сферическая форма и структура полимерных частиц подтверждены методами динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии.

Полиакрилатные наносферы «ядро-оболочка» являются агрегативно устойчивыми благодаря незлектростатическому структурно-механическому фактору, обеспечиваемому неионогенным полимерным ПАВ Pluronic P123, адсорбированным на поверхности частиц. Небольшое значение электрокинетического потенциала частиц определяется полярностью мономера ядра.

Доказанное методом динамического рассеяния света монодисперсное состояние частиц «ядро-оболочка» в синтезированных дисперсиях предполагает протекание процесса полимеризации в мицеллах Pluronic P123. Установленная адсорбционная способность мономера оболочки N,N-диметиламиноэтилметакрилата при отсутствии у него мицеллообразующей способности подтверждает формирование в процессе полимеризации частиц типа «ядро-оболочка».

Ключевые слова: «ядро-оболочка», наносферы, Pluronic P123, бутилакрилат, бутилметакрилат, N,N-диметиламиноэтилметакрилат, эмульсионная полимеризация.

Для цитирования: Точилор Д.М., Слепцова О.В., Корыстина Л.А. Особенности синтеза полиакрилатных наносфер «ядро-оболочка» в присутствии полимерного ПАВ Pluronic P123 // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 1. С. 101-110. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12798>

Original article

Features of synthesis of polyacrylate nanospheres "core-shell" in the presence of polymer surfactant Pluronic P123

Dmitry M. Tochilov¹, Olga V. Sleptsova¹✉, Lyudmila A. Korystina²

¹Voronezh state University, Voronezh, Russian Federation, slepts@gmail.com✉

²PoliLab Voronezh, JSC Voronezhskintezkauchuk, Voronezh, Russian Federation

Annotation. Emulsion polymerization in the presence of the polymer surfactant Pluronic P123 as an emulsifier synthesized polyacrylate nanospheres "core-shell" in the form of an aqueous dispersion. The polymer of the core is polybutylmethacrylate or polybutylacrylate, the polymer of the shell is a mesh poly-N,N-dimethylaminoethylmethacrylate. The nanoscale, spherical shape, and structure of polymer particles are confirmed by dynamic light scattering and transmission electron microscopy.

Core-shell polyacrylate nanospheres are aggregatively stable due to the non-electrostatic structural and mechanical factor provided by the nonionic polymer surfactant Pluronic P123 adsorbed on the particle surface. A small value of the electrokinetic potential of the particles is caused by the polarity of the core monomer.

The monodisperse state of the "core-shell" particles in the synthesized dispersions, proved by dynamic light scattering, suggests that the polymerization process occurs in Pluronic P123 micelles. The established adsorption capacity of the shell monomer N,N-dimethylaminoethylmethacrylate, in the absence of its micelle-forming ability, confirms the formation of core-shell particles during polymerization.

Keywords: "core-shell", nanospheres, Pluronic P123, butylacrylate, butylmethacrylate, N,N-dimethylaminoethylmethacrylate, emulsion polymerization.

For citation: Kargov S.I., Ivanov V.A., Karpyuk E.A., Gavlina O.T. Features of synthesis of polyacrylate nanospheres "core-shell" in the presence of polymer surfactant Pluronic P123. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(1): 101-110. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12798>

Введение

В последнее время все больше внимания уделяется материалам на основе полимерных наночастиц различной архитектуры. Физико-химические свойства данных систем во многом обязаны образованию межфазных слоев со свойствами, зависящими как от их морфологии, так и от фазового состава [1-3]. Особое место среди полимерных материалов занимают сферические наночастицы с разнообразной морфологией не только поверхности, но и внутреннего пространства [4-9]. Синтезируя частицы полимера со структурой «ядро-оболочка», можно получать материалы с превосходными пленкообразующими, механическими, защитными, оптическими, медико-биологическими и другими свойствами, что объясняет их широкое применение во многих областях науки и промышленности [10-19]. Для стабилизации подобных коллоидных систем обычно используются различные ПАВ, зачастую биологически «жесткие». Разработка и оптимизация методик синтеза полимерных сфер с использованием биологически «мягких» ПАВ является актуальной задачей. Отдельный интерес представляет использование при синтезе в качестве стабилизатора коллоидной системы полимерных ПАВ [20]. Среди множества синтетических блок-сополимеров, обладающих поверхностной активностью, наиболее распространены сополимеры полиалкиленгликолей [20-23]. Например, ПЭГ-ППГ-ПЭГ блок-сополимеры (ПЭГ –

полиэтиленгликолевые, ППГ – полипропиленгликолевые блоки) – широко представленные и изученные, коммерчески доступные неионогенные ПАВ, известные под названиями плюроники (Pluronic) или поллоксамеры (Poloxamers) [21-27]. Крупные амфифильные молекулы блок-сополимеров – таких, как плюроники, – формируют большое разнообразие микро- и наноструктур как в отсутствие, так и в присутствии растворителей и/или других добавок [20, 21, 23-27]. Более того, их макромолекулярная природа обеспечивает широкие рамки размерных и временных масштабов при формировании структур или переходах между ними. Поэтому триблок-сополимеры – очень перспективный материал для различных областей применения [20-23].

Цель настоящей работы – синтез полиакрилатных наносфер «ядро-оболочка» с участием полимерного ПАВ Pluronic P123.

Экспериментальная часть

Полимерные наносферы с морфологией типа «ядро-оболочка» получают последовательным синтезом сферических частиц (ядер) из полимера или сополимера одного состава и последующим формированием полимерной оболочки иного, чем ядро, химического состава. Синтез сферических полимерных частиц типа «ядро-оболочка» проводили методом эмульсионной полимеризации в водной среде в присутствии ПАВ, мицеллы которого играют роль нанореакторов

[28]. В качестве мономера ядра были выбраны бутилметакрилат (БМА, АО «Вектон», Россия) или более полярный бутилакрилат (БА, АО «Вектон», Россия), в качестве сомономеров оболочки N,N-диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА, Sigma-Aldrich Inc., USA) и дивинилбензол (ДВБ, АО «Вектон», Россия), как сшивающий агент, инициатор персульфат калия $K_2S_2O_8$ (ПСК, АО «Вектон», Россия). Предполагалось, что оболочка ядра будет сетчатой.

БМА и БА, мономеры ядра, являются полярными мономерами. Известна низкая агрегативная устойчивость водных полимерных дисперсий, синтезированных на основе полярных мономеров. В таких системах разность полярностей контактирующих фаз не является столь высокой, поэтому снижена способность ПАВ-эмульгатора к ориентированной адсорбции на межфазной поверхности и, соответственно, снижены защитные функции адсорбционного слоя. В настоящей работе в роли эмульгатора было применено неионогенное полимерное ПАВ Pluronic P123. Использование полимерного неионогенного поверхностно-активного вещества является особенностью синтезированной дисперсии.

Полимерное ПАВ Pluronic P123 ($M_r = 5750$, Sigma-Aldrich Inc., USA) представляет собой амфифильный триблоксополимер этиленоксида и пропиленоксида ПЭГ₂₀-ППГ₇₀-ПЭГ₂₀ и является водорастворимым мицеллообразующим ПАВ [21-23]. Наличие в полимере гидрофильных и гидрофобных блоков и их взаимная ориентация определяют поверхностно-активные свойства Pluronic P123 и его способность участвовать в мицеллообразовании. Поэтому перед осуществлением синтеза было проведено исследование поверхностной активности плуроника и его мицеллообразующей способности. Исследование мицеллообразующей способности являлось особенно важным в свете представлений о мицеллярном ме-

ханизме протекания процесса эмульсионной полимеризации [17] и влиянии на скорость этого процесса концентрации эмульгатора. Согласно мицеллярному механизму эмульсионной полимеризации процесс протекает не в каплях нерастворимого в воде мономера, а в мицеллах, содержащих в своем гидрофобном ядре солюбилизированный мономер.

Обсуждение результатов

Поверхностная активность и мицеллообразующая способность ПАВ-эмульгатора Pluronic P123. Сталагмометрическим методом была получена изотерма поверхностного натяжения растворов Pluronic P123 (рис. 1). Значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) было определено по изотерме поверхностного натяжения в полулогарифмических координатах при 20°C и составляет 6.7 ммоль/дм³ или 0.04% (масс.) (рис. 2). Для расчета молярной концентрации использовали среднюю массу 1 моль мономерных звеньев. Поверхностная активность Pluronic P123 согласно сталагмометрическим исследованиям составляет $19 \cdot 10^{-3}$ Дж·м/моль.

Учитывая способность макромолекул Pluronic P123 образовывать, переплетаясь друг с другом, ассоциаты различной формы и размера, необходим был метод, способный зафиксировать в том числе и распределение по размерам ассоциатов полимерного ПАВ. Поэтому был привлечен метод динамического рассеяния света (ДРС, *Photocor-Complex*), позволяющий определить гидродинамический радиус R_h частиц.

Видно (рис. 3), что при увеличении концентрации Pluronic P123 гидродинамический радиус ассоциатов ПАВ уменьшается до постоянного значения $R_h \approx 9$ нм. При концентрациях Pluronic P123 $\geq 1.5\%$ (масс.) система становится практически монодисперсной (рис. 4). Формирование монодисперсной системы и отвечает, вероятнее всего, образованию мицеллярного раствора полимерного

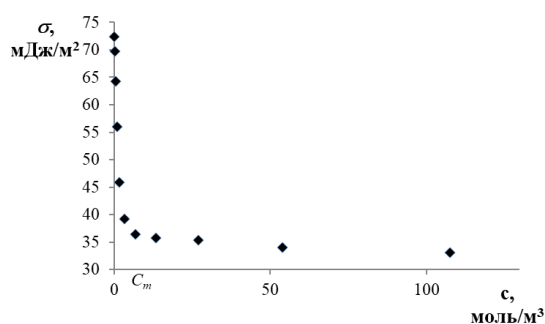


Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора Pluronic P123

Fig. 1. Isotherm of surface tension of Pluronic P123 aqueous solution

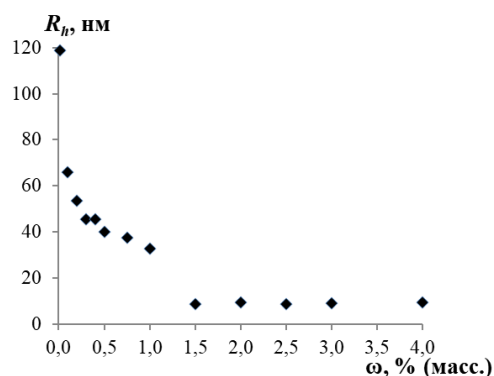


Рис. 3. Изменение гидродинамического радиуса ассоциатов R_h Pluronic P123 в водном растворе в зависимости от его концентрации

Fig. 3. Change in the hydrodynamic radius of R_h Pluronic P123 associates in an aqueous solution depending on its concentration

ПАВ. При более низких концентрациях формируются более «рыхлые» ассоциаты макромолекул, соответственно с большим гидродинамическим радиусом, не способные сольбилизовать мономер и участвовать в эмульсионной полимеризации. Концентрация Pluronic P123=1.5% (масс.) была принята за ККМ.

Таким образом, осложненность мицеллообразования Pluronic P123 в водных растворах, связанная с полимерной природой его макромолекул, приводит к существенным различиям в значениях ККМ для представленных методов (табл. 1). ККМ, определенная методом динамического рассеяния света, оказывается при-

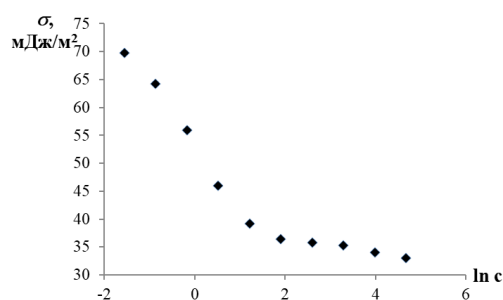


Рис. 2. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора Pluronic P123 в полулогарифмических координатах

Fig. 2. Isotherm of surface tension of Pluronic P123 aqueous solution in semi-logarithmic coordinates

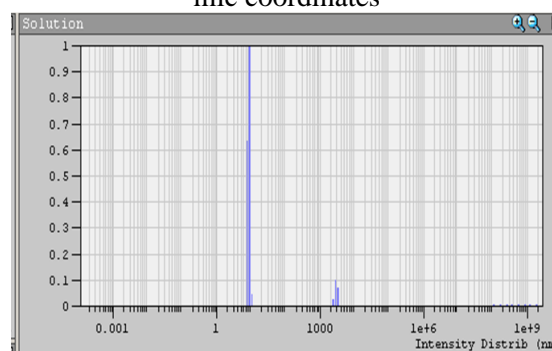


Рис. 4. Гистограмма распределения ассоциатов Pluronic P123 в водном растворе при концентрации ККМ = 1.5% (масс.)

Fig. 4. Histogram of the distribution of Pluronic P123 associates in an aqueous solution at a concentration of CCM = 1.5% (wt.)

мерно на 2 порядка больше ККМ, определенной сталагмометрическим методом. Причина заниженных значений, полученных сталагмометрическим методом – замедленность адсорбции полимерного ПАВ на границе раствор – воздух в процессе измерения поверхностного натяжения.

Так как синтез полимерных наносфер проводится при температуре порядка 70°C, необходимой для распада инициатора на радикалы и инициирования процесса полимеризации, было изучено влияние температуры на мицеллярное поведение полимерного ПАВ (рис. 5). Резкое снижение ККМ отвечает температуре помутнения полимерного ПАВ. Обычно

Таблица 1. Критические концентрации мицеллообразования Pluronic P123 в водном растворе, определенные различными методами

Table 1. Critical concentrations of Pluronic P123 micelle formation in an aqueous solution, determined by various methods

Метод	Измеряемая величина	Температура T , °C	ККМ, моль/дм ³	ККМ, % (масс.)
Сталагмометрический	σ , мДж/м ²	22	0.007	0.04
ДРС	R_h , нм	20	0.3	1.5

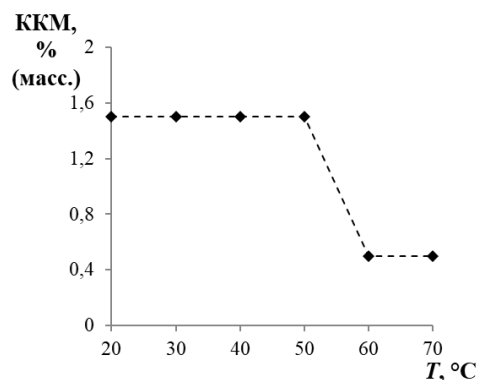


Рис. 5. Изменение ККМ Pluronic P123 в водном растворе в зависимости от температуры T , определенное методом ДРС

Fig. 5. The change in the CCM of Pluronic P123 in an aqueous solution as a function of temperature T , determined by the DRS method

уменьшение ККМ поверхностно-активного вещества при нагревании связывают с уменьшением его растворимости. В данном случае уменьшение ККМ полимерного ПАВ при увеличении температуры является необратимым. После охлаждения системы ККМ остается примерно в два раза ниже, чем до нагревания (табл. 2).

Очевидно, что повышение температуры влияет на конформационное состояние макромолекул полимерного ПАВ и, соответственно, на мицеллярную структуру его раствора.

Таким образом, на мицеллообразование поверхностно-активного полимерного Pluronic P123 оказывают влияние условия проведения синтеза – его концентрация, температура. Влияние этих факторов достаточно корректно может быть охарактеризовано методом ДРС. Согласно данным, полученным этим методом, процесс мицеллообразования Pluronic P123 облегчается при повышении температуры.

Поверхностная активность мономера оболочки N,N-диметиламиноэтилметакрилата. Поверхностную активность, то есть способность снижать поверхностное натяжение раствора, проявляет также сомономер оболочки ДМАЭМА (рис. 6). Поверхностная активность ДМАЭМА составляет $5.14 \cdot 10^{-3}$ Дж·м/моль.

Однако на изотерме поверхностного натяжения в полулогарифмических координатах не проявляется излом, отвечающий критической концентрации мицеллообразования. Следовательно, ДМАЭМА не является мицеллообразующим (рис. 7). Тем не менее, благодаря своей поверхностной активности этот мономер может адсорбироваться на поверхности ядер и там же полимеризоваться.

Таким образом, принимая во внимание мицеллярный механизм эмульсионной полимеризации, согласно которому зарождение и рост полимерно-мономерных частиц происходит в мицеллах ПАВ [17], можно предположить, что полимериза

Таблица 2. Характеристики мицеллярного раствора Pluronic P123 при его нагревании, определенные методом ДРС

Table 2. Characteristics of Pluronic P123 micellar solution when heated, determined by the DRS method

Температура T , °C	Гидродинамический радиус R_h , нм	ККМ, моль/дм ³	ККМ, % (масс.)
20	9	0.3	1.5
30	7-8	0.3	1.5
40	6-7	0.3	1.5
50	6	0.3	1.5
60	6-7	0.09	0.5
70	6-7	0.09	0.5
20 (после нагревания)	9-15	0.14	0.7

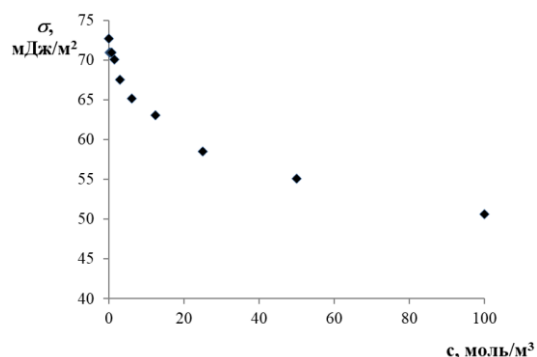


Рис. 6. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора ДМАЭМА

Fig. 6. Isotherm of surface tension of an aqueous solution of DMAEM

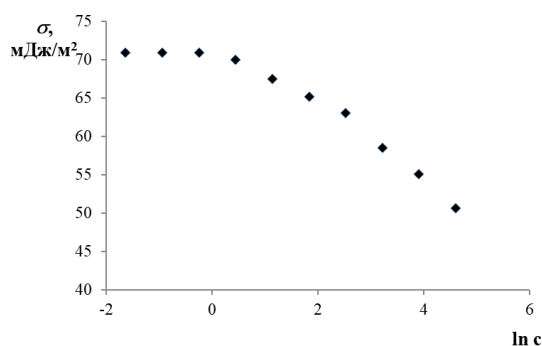


Рис. 7. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора ДМАЭМА в полулогарифмических координатах

Fig. 7. Isotherm of surface tension of an aqueous solution of DMAEM in semi-logarithmic coordinates

ция мономера ядра будет протекать в мицеллах полимерного ПАВ Pluronic P123. Введение поверхностно-активного мономера оболочки ДМАЭМА после образования ядер ПБМА или ПБА не приведет к образованию новой мицеллярной псевдофазы, так как этот мономер не обладает мицеллообразующей способностью. Но благодаря своей поверхностной активности, ДМАЭМА будет адсорбироваться на затравочных частицах ПБМА и полимеризоваться там, образуя оболочку ядер.

Синтез акрилатных наносфер «ядро-оболочка» в присутствии полимерного ПАВ Pluronic P123. Процесс синтеза проводили в два этапа методом эмульсионной полимеризации в водной среде. Сначала синтезировали частицы из БМА или

БА (ядра), а затем на их поверхности осуществляли затравочную полимеризацию ДМАЭМА в присутствии сшивающего агента ДВБ (оболочка). Концентрация Pluronic P123 была выбрана равной и выше ККМ, определенной методом динамического рассеяния света, то есть 1.5% (масс). При более низких концентрациях ПАВ процесс полимеризации акрилатных мономеров не протекал. Для осуществления процесса полимеризации акрилатных мономеров необходимо также было введение активатора метабисульфита натрия, снижающего энергию активации процесса. Полученную дисперсию частиц подвергали диализу в дистиллированной воде в статическом режиме.

На гистограмме распределения полимерных частиц с морфологией «ядро-

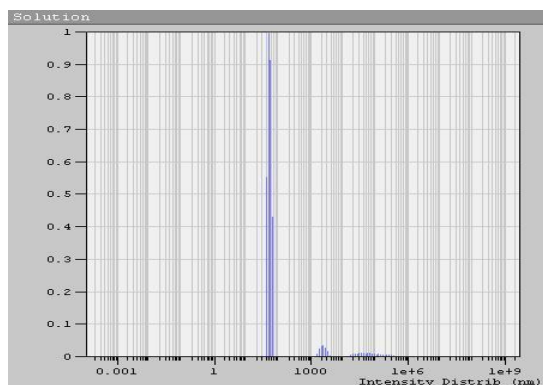


Рис. 8. Гистограмма распределения полимерных частиц «ядро-оболочка» на основе ПБМА в водном растворе по размерам

Fig. 8. Histogram of the size distribution of polymer particles "core-shell" based on PBMA in an aqueous solution.

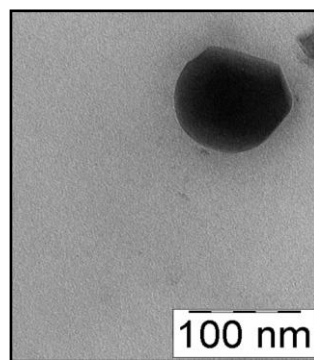


Рис. 9. ПЭМ-изображение синтезированных частиц «ядро-оболочка» на основе ПБМА

Fig. 9. TEM image of synthesized core-shell particles based on PBMA

Таблица 3. Характеристики дисперсий с частицами типа «ядро-оболочка»

Table 3. Characteristics of core-shell particle dispersions

Мономер ядра	ПАВ	Гидродинамический радиус R_h , нм		Дзета-потенциал ζ , мВ
		ядро	ядро-оболочка	
БА	1.5% P123	57	66	- 9.27
БМА	1.5% P123	40	50	+ 3.80

оболочка» по размерам (рис. 8) видно, что синтезированная диализованная система является монодисперсной, что косвенно свидетельствует о получении в процессе синтеза частиц одного типа, а именно «ядро-оболочка». При синтезе отдельно ядра и оболочки, частицы должны получиться разных размеров, то есть должно наблюдаться полимодальное распределение частиц по размерам.

Гидродинамический радиус частиц R_h , определенный методом ДРС, составляет порядка 50 нм. Это значение коррелирует с размером частиц, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 9). На ПЭМ-снимке (LIBRA 120 PLUS) видно, что синтезированные частицы имеют сферическую форму и наноразмер, то есть синтезированы наносферы.

Физико-химические характеристики синтезированной дисперсии представлены в табл. 3.

Небольшое значение величины электрокинетического потенциала (*Zetasizer Nano ZSP*) свидетельствует об отсутствии электростатического фактора устойчивости. Основным фактором, определяющим знак ζ -потенциала частиц «ядро-оболочка», является природа мономера ядра. Более полярный мономер БА дает отрицательное значение ζ -потенциала, менее полярный БМА – положительное значение. Отрицательный ζ -потенциал возникает в результате адсорбции анионов, образовавшихся при распаде инициатора и активатора полимеризационного процесса.

Также природа полимерного ядра влияет на размер частиц. Частицы «ядро-оболочка», синтезированные на основе полибутилакрилатных ядер имеют больший гидродинамический радиус.

Введение в водную полимерную дисперсию электролита NaCl в концентрациях до 3 моль/дм³ не приводит к явной

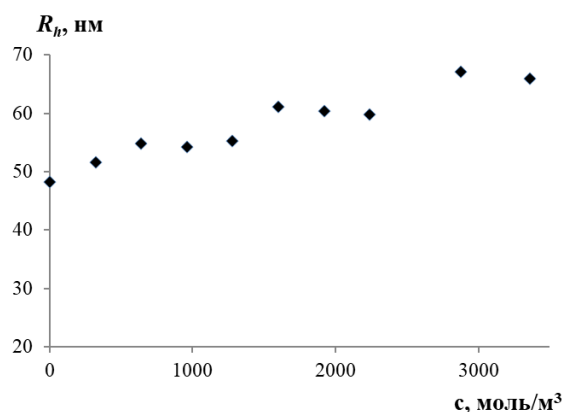


Рис. 10. Зависимость гидродинамического радиуса полимерных частиц «ядро-оболочка» на основе ПБМА от концентрации NaCl

Fig. 10. Dependence of the hydrodynamic radius of polymer core-shell particles based on PBMA on the concentration of NaCl

коагуляции системы (рис. 10). В водно-солевой среде происходит незначительное увеличение гидродинамического радиуса полимерных наносфер, но полимерная дисперсия остается агрегативно устойчивой благодаря неэлектростатическому (структурно-механическому) фактору, который обеспечивается полимерным ПАВ.

Таким образом, синтезированные методом эмульсионной полимеризации с участием полимерного ПАВ Pluronic P123 частицы имеют наноразмер, сферическую форму, структуру «ядро-оболочка» и агрегативно устойчивы по отношению к электролитам.

Заключение

Эмульсионной полимеризацией в присутствии полимерного ПАВ Pluronic P123 в качестве эмульгатора осуществлен синтез полиакрилатных наносфер «ядро-оболочка» в виде водной дисперсии. Полимером ядра является полибутилметакрилат или полибутилакрилат, полимером оболочки – сетчатый полидиметиламиноэтилметакрилат. Наноразмер, сферическая форма и структура полимерных ча-

стиц подтверждены методами динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии.

Полиакрилатные наносферы «ядро-оболочка» являются агрегативно устойчивыми благодаря неэлектростатическому структурно-механическому фактору, обеспечиваемому неионогенным полимерным ПАВ Pluronic P123, адсорбированным на поверхности частиц.

Доказанное методом динамического рассеяния света монодисперсное состояние частиц «ядро-оболочка» в синтезированных дисперсиях предполагает протекание процесса затравочной полимеризации в мицеллах Pluronic P123. Установленная адсорбционная способность мономера оболочки N,N-диметиламиноэтилметакрилата при отсутствии у него мицеллообразующей способности подтверждает формирование в процессе полимеризации частиц типа «ядро-оболочка».

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

view on Preparation, Properties and Applications of Polymeric Nanoparticle-Based Materials, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2015; 54(4): 325-341. <https://>

Список литературы/References

1. Nasir A., Kausar A., Younus A. A Re-



doi.org/10.1080/03602559.2014.958780

2. Kocak G., Tuncer C., Butun V. pH-Responsive polymers, *The Royal Society of Chemistry: Polymer Chemistry*. 2017; 8: 144-176. <https://doi.org/10.1039/C6PY01872F>

3. Crucho C.I.C., Barros M.T. Polymeric nanoparticles: A study on the preparation variables and characterization methods, *Materials Science and Engineering C*. 2017; 80: 771-784. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.06.004>

4. Wei B., Wang S., Song H., Liu H., Li J., Liu N. A review of recent progress in preparation of hollow polymer microspheres, *Petroleum Science*. 2009; 6: 306-312. <https://doi.org/10.1007/s12182-009-0049-1>

5. Forster N., Schmidt S., Vana P. Tailoring Confinement: Nano-Carrier Synthesis via Z-RAFT Star Polymerization, *Polymers*. 2015; 7: 695-716. <https://doi.org/10.3390/polym7040695>

6. Okubo M., Konishi Y., Inohara T., Minami H. Size effect of monomer droplets on the production of hollow polymer particles by suspension polymerization, *Colloid Polymer Science*. 2003; 281: 302-307. <https://doi.org/10.1007/s00396-002-0774-0>

7. Chang M.-W., Stride E., Edirisinghe M. A New Method for the Preparation of Monoporous Hollow Microspheres, *American Chemical Society*. 2010; 26(7): 5115-5121. <https://doi.org/10.1021/la903592s>

8. McKenzie B.E., Friedrich H., Wirix M.J.M., Visser J.F., Monaghan O.R., Bomans P.H.H., Nudelman F., Holder S.J., Sommerdijk N.A.J. Controlling Internal Pore Sizes in Bicontinuous Polymeric Nanospheres, *Angewandte Chemie (International Edition in English)*. 2015; 127(8): 2457-2461. <https://doi.org/10.1002/ange.201408811>

9. Shen J., Xu J., Hu Y., Li J., Kan C. Fabrication of amino-containing hollow polymer latex and its compositewith inorganic nanoparticles, *Colloid and Polymer Science*. 2017; 295(4): 679-688. <https://doi.org/10.1007/s00396-017-4059-z>

10. Crucho C.I.C. Stimuli-Responsive Polymeric Nanoparticles for Nanomedicine, *ChemMedChem*. 2014; 10(1): 24-38. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201402290>

11. Zhu Y., Liao L. Applications of Nanoparticles for Anticancer Drug delivery: A

Review, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2015; 14(7): 4753-4773. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10298>

12. Moneris M.J., Broglia M.F., Yslas E.I., Barbero C.A., Rivarola C.R. Antibacterial polymeric nanocomposites synthesized by in-situ photoreduction of silver ions without additives inside biocompatible hydrogel matrices based on N-isopropylacrylamide and derivatives, *eXPRESS Polymer Letters*. 2017; 11(12): 946-962. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.91>

13. Pagels R.F., Prud'homme R.K. Polymeric nanoparticles and microparticles for the delivery of peptides, biologics, and soluble therapeutics, *Journal Of Controlled Release*. 2015; 219: 519-535. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2015.09.001>

14. Chen G., Wang Y., Xie R., Gong S. A review on core-shell structured unimolecular nanoparticles for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2018; 130: 58-72. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.07.008>

15. Colson Y.L., Grinstaff M.W. Biologically Responsive Polymeric Nanoparticles for Drug Delivery, *Advanced Materials*. 2012; 24(28): 3878-3886. <https://doi.org/10.1002/adma.201200420>

16. Lam S.J., Wang E.H.H., Boyer C., Qiao G.G. Antimicrobial polymeric nanoparticles, *Progress in Polymer Science*. 2017; 76: 40-64. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.07.007>

17. Guterres S.S., Alves M.P., Pohlmann A.R. Polymeric Nanoparticles, Nanospheres and Nanocapsules, for Cutaneous Applications, *SAGE Journals: Drug Target Insights*. 2007; 2: 147-157. <https://doi.org/10.1177/1177392807002000002>

18. Zhan C., Yu G., Lu Y., Wang L., Wujcik E., Wei S. Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices, *Journal of Materials Chemistry*. 2017; 5(7): 1569-1585. <https://doi.org/10.1039/C6TC04269D>

19. Lia H., Xu F., Wang L. A review of the preparation and application of magnetic nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering, *Journal of Materials Science*. 2018; 53(2): 8677-8698. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2095-9>

20. Riess G. Micellization of block copolymers, *Progress in Polymer Science*. 2003; 28(7): 1107-1170. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(03\)00015-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00015-7)
21. Singh V., Khullar P., Dave P.N., Kaur N. Micelles, mixed micelles, and applications of polyoxypolypropylene (PPO)- polyoxyethylene (PEO)-polyoxypolypropylene (PPO) triblock polymers, *International Journal of Industrial Chemistry*. 2013; 4(12): 1-18. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-12>
22. Alexandridis P. Poly(ethylene oxide)/poly(propylene oxide) block copolymer surfactants, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 1997; 2: 478-489. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(97\)80095-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(97)80095-7)
23. Alexandridis P., Holzwarth J.F., Hatton T.A. Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association, *Macromolecules*. 1994; 27: 2414-2425. <https://doi.org/10.1021/ma00087a009>
24. Lau B.K., Wang Q., Sun W., Li L. Micellization to gelation of a triblock copolymer in water: Thermoreversibility and scaling, *Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2004; 42(10): 2014-2025. <https://doi.org/10.1002/polb.20105>
25. Chaibundit C., Ricardo N.M.P.C., Costa F.M.L.L., Yeates S.G., Booth C. Micellization and Gelation of Mixed Copolymers P123 and F127 in Aqueous Solution, *Langmuir*. 2007; 23(18): 9229-9236. <https://doi.org/10.1021/la701157j>
26. Sakai T., Kurosawa H., Okada T., Mishima S. Vesicle formation in mixture of a PEO-PPO-PEO block copolymer (Pluronic P123) and a nonionic surfactant (Span 65) in water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011; 389(1-3): 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.08.046>
27. He Z., Alexandridis P. Micellization Thermodynamics of Pluronic P123 (EO20PO70EO20) Amphiphilic Block Copolymer in Aqueous Ethylammonium Nitrate (EAN) Solution, *Polymers*. 2017; 10(1): 1-18. <https://doi.org/10.3390/polym10010032>
28. Shtykov S.N. Chemical analysis in nanoreactors: main concepts and applications, *Journal of Analytical Chemistry*. 2002; 57(10): 859-868.

Информация об авторах / Information about the authors

Д.М. Точиллов – аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

О.В. Слепцова – к.х.н., доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Л.А. Корыстина – к.т.н., главный эксперт, Прикладные разработки эластомеров, ПолиЛаб Воронеж, АО «Воронежсинтезкаучук», Воронеж, Россия

D.M. Tochilov – postgraduate student, department of polymer science and colloid chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: jef-fray@mail.ru

O.V. Sleptsova – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of polymer science and colloid chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, <https://orcid.org/0009-0006-7467-275X>, e-mail: slepts@gmail.com

L.A. Korystina – Ph.D., Chief Expert, Applied Elastomer Development, PolyLab Voronezh, JSC Voronezhskhsintezkauchuk, Voronezh, Russia, e-mail: KorystinaLA@vsk.sibur.ru

Статья поступила в редакцию 05.03.2025; одобрена после рецензирования 18.03.2025; принята к публикации 19.03.2025.

The article was submitted 05.03.2025; approved after reviewing 18.03.2025; accepted for publication 19.03.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544.615

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12799

Определение содержания токоферолов в режиме обращенно-фазовой хроматографии в растительных продуктах с высоким содержанием белка

**Виолета Мироновна Ле¹✉, Александр Юрьевич Просеков¹,
Олег Витальевич Шарыкин², Андрей Сергеевич Сухих¹**

¹Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия, ya808@yandex.ru✉

²ООО «НПХ Амарант-Агро», Москва, Россия

Аннотация. Токоферолы являются одним из важнейших биологически активным компонентом в составе пищи, которые повышают защитные функции организма. Они рассматриваются во всем мире как эффективные антиоксиданты в пищевой промышленности. Цель – исследовать возможность tandemного применения диодноматричного и флуориметрического детекторов при анализе содержания витамина Е (альфа токоферола) в растительных объектах с высоким содержанием белка. Объектами исследования выбраны зерновые культуры с высоким содержанием белка: мука ржаная, мука пшеничная цельнозерновая, мука амаранта и зерно киноа. Исследование проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence с последовательно соединенными детекторами, диодноматричным и флуориметрическим. Идентификацию токоферолов на диодноматричном детекторе проводили с опорной длиной волны 292 нм. На флуориметрическом детекторе использовали длину волны возбуждения 295 нм и длину волны эмиссии – 330 нм. Количественный анализ исследуемых образцов был проведен с использованием метода внешнего стандарта. Показана возможность применения обращенно-фазового варианта высокоэффективной жидкостной хроматографии для анализа токоферолов в высокобелковых образцах растительного происхождения. Применение tandemного варианта детектирования с использованием флуориметрического и диодноматричного детекторов повышает информативность хроматографического анализа.

Ключевые слова: витамин Е, токоферолы, ВЭЖХ, растительные образцы, флуориметрический детектор.

Для цитирования: Ле В.М., Просеков А.Ю., Шарыкин О.В., Сухих А.С. Определение содержания токоферолов в режиме обращенно-фазовой хроматографии в растительных продуктах с высоким содержанием белка // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 1. С. 111-121. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12799>

Original article

Determination of the content of tocopherols in the mode of reversed-phase chromatography in plant products with a high protein content

**Violeta M. Le¹✉, Aleksandr Yu. Prosekov¹,
Oleg V. Sharykin², Andrey S. Sukhikh¹**

¹Kemerovo State University, Kemerovo, Russian Federation, ya808@yandex.ru✉

²LLC «NPH Amarant-Agro Limited Liability Company», Moscow, Russian Federation

Abstract. Tocopherols are one of the most important biologically active components in the composition of food, which enhance the protective functions of the body. They are considered worldwide as effective antioxidants in the food industry. The aim is to investigate the possibility of tandem use of single-matrix and fluorimetric detectors in the analysis of vitamin E (alpha tocopherol) content in plant objects. The objects of the

study are cereals with a high protein content: rye flour, whole wheat flour, amaranth flour and quinoa grain. The study was performed on a Shimadzu LC-20 Prominence liquid chromatograph with series-connected detectors, diode-matrix and fluorimetric. Identification of tocopherols on a diode-matrix detector was carried out with a reference wavelength of 292 nm. An excitation wavelength of 295 nm and an emission wavelength of 330 nm were used on a fluorometric detector. The quantitative analysis of the studied samples was carried out using the method of an external standard. The possibility of using a reverse-phase variant of high-performance liquid chromatography for the analysis of tocopherols in high-protein samples of plant origin is shown. The use of tandem detection using fluorimetric and diode-matrix detectors increases the informative value of chromatographic analysis.

Keywords: vitamin E, tocopherols, HPLC, plant samples, fluorimetric detector.

For citation: Le V.M., Prosekov A.Yu., Sharykin O.V., Sukhikh A.S. Determination of the content of tocopherols in the mode of reversed-phase chromatography in plant products with a high protein content. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(1): 111-121. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12799>

Введение

Витамин Е является одним из важнейших биологически активных компонентов в составе пищи, способствует поддержанию гомеостаза организма человека [1]. Под аббревиатурой витамин Е, объединены восемь известных и близких по химической структуре и биологической активности токоферолов [2]. Токоферолы во всем мире рассматриваются как эффективные антиоксиданты для медицинского применения, а также в пищевой и фармацевтической промышленности [3, 4]. Хорошо известно, что эти физиологически активные вещества обладают огромным потенциалом биологического действия. Токоферолы способствуют стабилизации клеточных мембран, препятствуют тромбообразованию, принимают участие в синтезе гема- и гормоноподобных веществ. Токоферолы способствуют нормальному функционированию мускулатуры, включая сердечную мышцу. Участвуя в биохимических процессах, токоферолы способствуют усвоению белков и липидов, способствует процессу тканевого дыхания, влияют на работу нервной системы, кроветворения [4]. Липофильные свойства токоферолов способствует их аккумуляции в организме, что при некоторых условиях может привести к побочным эффектам.

Токоферолы активно используются в качестве вспомогательных веществ при производстве лекарственных препаратов

[5]. Одним из современных трендов является обогащение пищи компонентами растительного происхождения [6, 7]. С другой стороны, растительные объекты с высоким содержанием белка находят широкое применение как самостоятельные пищевые продукты и продукты функциональной направленности [8-10]. Человек получает витамин Е (токоферолы) только из пищи. Большое количество его содержится в растительных объектах и их компонентах: маслах, орехах, семенах и т.д. [11].

В настоящее время наметилось активное использование растительного сырья, и, в частности, зерновых культур с высоким содержанием белка и токоферолов, включая токотриенолы [12]. В этой связи, актуальным остается повышение информативности инструментальных методов физико-химического анализа применительно к сложным многокомпонентным объектам растительного происхождения продуктов их переработки, содержащих токоферолы.

В настоящее время, разработано значительное число аналитических методов определения витамина Е: титриметрический, электрохимический, методы ядерно-магнитного резонанса, оптические [13] обладающие аналитическими преимуществами и определенными ограничениями. Значительной вариативностью отличаются методы хроматографического анализа (ТСХ, ВЭЖХ, ГХ) включая пробоподготовку, что заслуживает

особого внимания [14-17]. Являясь антиоксидантами, токоферолы рассматриваются как показатели доброкачественности и нативности образца [18]. Приоритетным направлением становится хроматографический анализ содержания нативных и окисленных токоферолов в образцах по принципу хроматографического «отпечатки пальцев», позволяя рассматривать профиль токоферола для идентификации образца и его качественных характеристик [20-22]. Такие принципы активно исследуются для различных масленичных растений и продуктов их переработки [19, 23]. В методах анализа растительных масел токоферол выполняет роль одного из реперного компонента, позволяя выявлять фальсификаты [24]. На сегодняшний день на территории Российской Федерации действуют два межгосударственных стандарта для определения витамина Е (токоферолов): ГОСТ EN 12822-2014 распространяется на всю пищевую продукцию, в том числе молочные продукты, валидация метода проведена по маргарину и сухому молоку; ГОСТ ISO 20633-2018 для узкой категории специализированной пищевой продукции, который использует нормально-фазовую ВЭЖХ.

Разработаны способы изучения и анализа токоферолов в режимах нормально-и обращенно-фазовой ВЭЖХ [25, 26]. Следует отметить, что обращенно-фазовый вариант ВЭЖХ с tandemным применением диодноматричного и флуориметрического детекторов при исследовании многокомпонентных аналитов обладает определенными преимуществами [27]. В тоже время, практически не исследованы аналитические возможности определения токоферолов с применением диодноматричного и флуориметрического детекторов в режиме обращенно-фазовой ВЭЖХ для анализа токоферолов в высокобелковых продуктах. Цель работы: исследование возможности tandemного применения диодноматричного и флуориметри-

ческого детекторов при анализе содержания витамина Е (альфа токоферола) в растительных объектах с высоким содержанием белка. Метод ВЭЖХ хроматографии с диодноматричным детектированием или с флуориметрическим видится как более чувствительный, доступный, простой и в тоже время универсальный метод определения витамина Е (токоферолов) в продуктах растительного и животного происхождения.

Экспериментальная часть

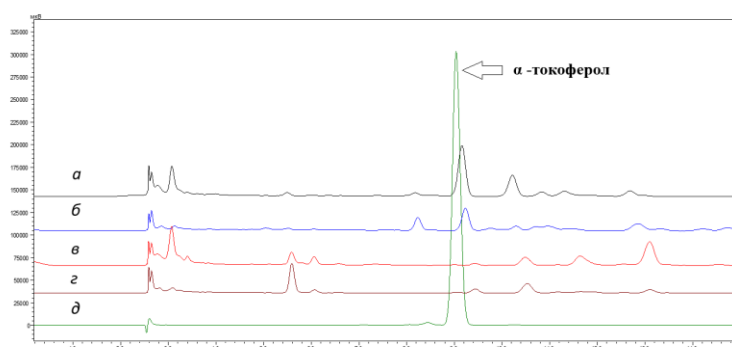
Объектами исследования выбраны зерновые культуры с высоким содержанием белка: мука ржаная, мука пшеничная цельнозерновая, мука амаранта и зерно киноа.

Растворители, реагенты и стандартные образцы. Работу осуществляли с использованием ацетонитрила (квалификации «for HPLC gradient / UHPLC supergradient grade, ACS», cas № 75-05-8 PanReac). Идентификацию токоферолов проводили по альфа-токоферолу Sigma-Aldrich (CAS 10191-41-0) и α -токоферола ацетату (Zentiva, Словацкая республика).

Оборудование. Исследование проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence (Япония), оборудованного насосами высокого давления, которые обеспечивают возможность разделения как в изократическом, так и в градиентном режимах. Детектирование проводилось с помощью диодноматричного детектора SPD20MA, флуориметрического детектора RF-20Axs.

Хроматографическое определение токоферолов в образцах. Разделение токоферолов проводили на колонке Gemini C-18 250x4.6мм (Phenomenex, США) в режиме изократического элюирования (подвижная фаза А – ацетонитрил), температура термостата колонки 55°C; скорость потока подвижной фазы – 1.2 см³/мин; объем вводимой пробы – 0.02 см³.

Идентификацию токоферолов проводили последовательно на диодноматричном детекторе с опорной длиной волны



а – хроматограмма экстракта зерна киноа; *б* – хроматограмма экстракта муки амаранта высоко-
 белковой; *в* – хроматограмма экстракта муки ржаной; *з* – хроматограмма экстракта муки пшенич-
 ной; *д* – хроматограмма стандарта альфа-токоферола

Рис. 1. Сравнение выхода альфа-токоферола относительно стандарта в условиях ОФ
 ВЭЖХ по диодноматричному детектору

Fig.1. Comparison of alpha-tocopherol yield relative to the standard under reverse-phase
 HPLC using a diode matrix detector

292 нм. На флуориметрическом детек-
 торе использовали длину волны возбуж-
 дения 295 нм и длину волны эмиссии –
 330 нм. Количественный анализ исследу-
 емых образцов был проведен с использо-
 ванием метода внешнего стандарта. Пи-
 ки токоферолов на хроматограмме ис-
 следуемого образца определяли по совпа-
 дению значений времени удерживания со
 значениями времени удерживания пика
 альфа-токоферола, использованного в ка-
 честве свидетеля-стандарта.

Экстракция токоферолов. (5.000
 +0.001) г анализируемой пробы поме-
 щали в коническую колбу вместимостью
 250 см³, снабжённую обратным холодиль-
 ником. Добавляли антиоксидант (0.1 г
 гидрохинона), 50 см³ водно-спиртового
 раствора щёлочи и подвергали омылению
 на водяной бане при температуре 82-85°C
 в течение 30 мин. По окончании омыле-
 ния колбу охлаждали до комнатной тем-
 пературы, добавляли 50 см³ дистиллиро-
 ванной воды и 50 см³ гексана, смесь тща-
 тельно перемешивали и давали отсто-
 яться. После расслаивания смеси гекса-
 новый слой осторожно сливали в дели-
 тельную воронку вместимостью 500 см³.
 Экстракцию гексаном повторяли дважды
 порциями по 50 см³, последнюю фрак-
 цию переносили в делительную воронку,

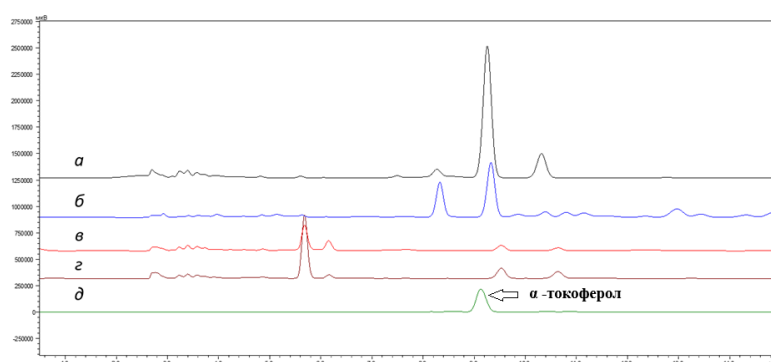
сливая содержимое колбы через воронку
 с марлевым слоем. Содержимое дели-
 тельной воронки промывали дистиллиро-
 ванной водой порциями по 50 см³ до
 нейтральной реакции среды (по инди-
 каторной бумаге). Промытый экстракт пе-
 реносили в сухую перегонную колбу,
 пропуская его через обеззоленный
 фильтр, заполненный безводным сульфа-
 том натрия (около 50 г).

Делительную воронку и фильтр про-
 мывали 50 см³ гексана. Отгоняли гексан
 на ротационном испарителе при темпера-
 туре бани 70°C. Маслянистый остаток
 растворяли в 3 см³ подвижной фазы, ко-
 торую добавляли порциями, чтобы пере-
 нести в предварительно откалиброван-
 ную пробирку с притёртой пробкой. По-
 лученный экстракт подвергали хромато-
 графическому анализу.

Обсуждение результатов

Сопоставлены два варианта хромато-
 графического метода анализа: с исполь-
 зованием диодноматричного детектора
 (рис.1) и флуориметрического детектора
 (рис.2), которые позволили исследовать
 содержание биологически активных ве-
 ществ липофильного класса (витамин Е
 (токоферолы)) (таблица 1).

Определение пригодности метода
 ВЭЖХ как чувствительного, доступного,



a – хроматограмма экстракта зерна киноа, *б* – хроматограмма экстракта муки амаранта высокобелковой, *в* – хроматограмма экстракта муки ржаной, *з* – хроматограмма экстракта муки пшеничной, *д* – хроматограмма стандарта альфа-токоферола

Рис.2. Сравнение выхода альфа токоферола относительно стандарта в условиях ОФ ВЭЖХ по флуориметрическому детектору

Fig. 2. Comparison of alpha-tocopherol yield relative to the standard in reverse-phase HPLC using a fluorimetric detector

Таблица 1. Количественное содержание витамина Е (альфа-токоферола) в исследуемых образцах

Table 1. Quantitative content of vitamin E (alpha-tocopherol) in the studied samples

Наименование образца	Витамина Е (мг /1г образца)*
Зерно киноа	4.8140±0.0020
Мука амаранта высокобелковая	2.7840±0.0005
Мука ржаная	1.1660±0.0010
Мука пшеничная цельнозерновая	1.8630±0.0024

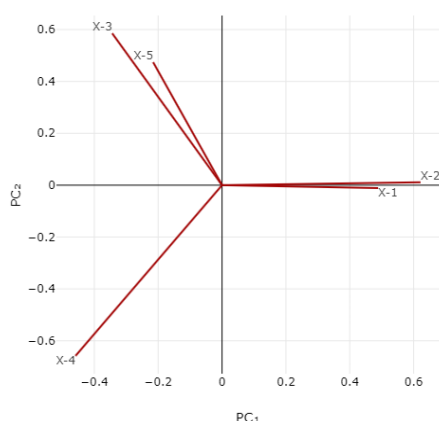
*В пересчете на стандарт-свидетель альфа-токоферола

простого и в тоже время универсального метода определения витамина Е (токоферолов) в продуктах растительного и животного происхождения устанавливали по времени удерживания пика и спектральным характеристикам в УФ области пика.

В свою очередь, использование детектирующих устройств, позволяющих фиксировать целевой аналит, также может не ограничиваться строгой селективностью (применительно к флуориметрическому детектору). Ограничивающим фактором применения соответствующего детектора будет являться количественное содержание токоферолов в анализируемом образце. Однако, понимая диапазон возможных концентраций целевого компонента в анализируемом образце, можно повысить информативность анализа, как вариант используя особенности пробоподготовки с концентрированием извлечения из пробы.

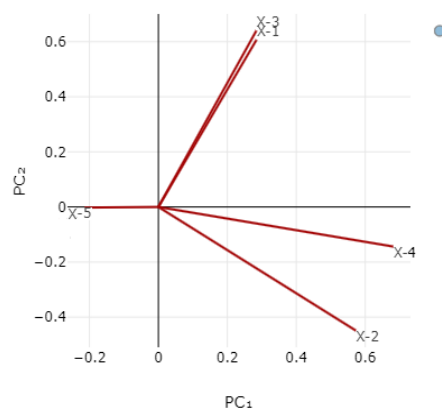
Тандемный вариант подключения диодноматричного и флуориметрического детекторов способствует повышению информативности ВЭЖХ анализа. При установлении критического значения аналитического сигнала аналита в условиях диодноматричного и флуориметрического детекторов возможно влияние матричного эффекта. Такие особенности, связанные с влиянием присутствующих компонентов, их структурными особенностями, влияющими на хроматографическое время удерживания и величину аналитического сигнала, требуют детального рассмотрения и математической обработки.

Вместе с этим, каждый из рассматриваемых образцов зерна, являясь достаточно близким по структурно-морфологическому подобию, содержит уникальный набор реперных компонентов. В этой



X1 – зерно киноа, X2 – мука амаранта высокобелковая, X3 – мука ржаная, X4 – мука пшеничная, X 5 – альфа-токоферола ацетат

Рис. 3. Вектор распределения аналитического сигнала образцов по данным флуориметрического детектора
 Fig.3. The distribution vector of the analytical signal of the samples according to the data of the fluorimetric detector



X1 – зерно киноа, X2 – мука амаранта высокобелковая, X3 – мука ржаная, X4 – мука пшеничная, X 5 – альфа-токоферола

Рис. 4. Вектор распределения аналитического сигнала образцов по данным диодноматричного детектора
 Fig.4. The distribution vector of the analytical signal of the samples according to the data of the diode matrix detector

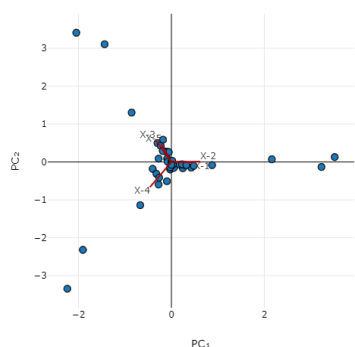
связи при анализе образцов растительного происхождения, содержащих различные классы органических соединений, оправдано применение диодноматричного детектора. Вместе с тем, полученные спектральные и хроматографические данные для обработки и сопоставления результатов требуют привлечения математических методов.

В данной работе для математической обработки и сопоставления результатов был применен метод главных компонент, используемый при анализе объектов растительного происхождения [9, 10]. Использование данного метода позволяет дифференцировать токоферолы, обладающие индивидуальными спектральными характеристиками.

Анализ главных компонент (АГК) позволил визуализировать и уменьшить размер набора данных. Графические иллюстрации показывают (рис. 3), что спектрально активные соединения муки ржаной в условиях флуориметрического детектирования лежат в области, приближенной к стандарту α -токоферола. В свою очередь, флуориметрическое детек-

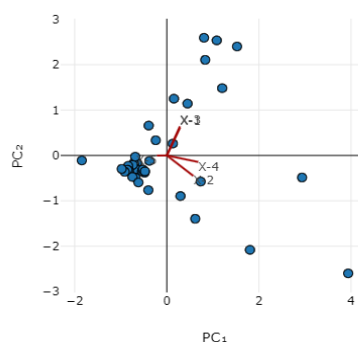
тирование отражает достаточную подобность по области векторов для образцов киноа и муки амаранта высокобелковой. Обособленно распределились показатели для муки пшеничной высокобелковой. В условиях диодноматричного детектирования (рис. 4), области векторов распределились близкими спецификациями для образцов киноа и муки ржаной, а мука амаранта высокобелковая и мука пшеничная цельнозерновая оказались в близких областях графика.

Сравнивая дисперсию в условиях диодноматричного (рис. 6) и флуориметрического детектирования (рис. 5), следует отметить несколько меньшие значения для последнего. В данном случае, эти показатели закономерны и связаны с наличием специфического свойства детектируемых компонентов – флуоресценции (в рассматриваемых параметрах возбуждения и эмиссии). В свою очередь использование диодноматричного детектора позволяет отслеживать наличие ключевых токоферолов, а также иных (спектрально активных) соединений, присутствующих в образце.



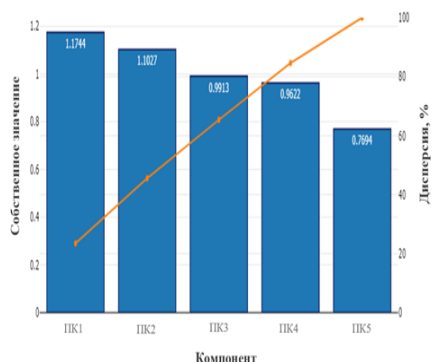
X1 – зерно киноа, X2 – мука амаранта высокобелковая, X3 – мука ржаная, X4 – мука пшеничная, X5 – стандарт альфа-токоферола

Рис. 5. Графические иллюстрации дисперсии, флуориметрический детектор
Fig.5. Graphical illustrations of dispersion, fluorimetric detector



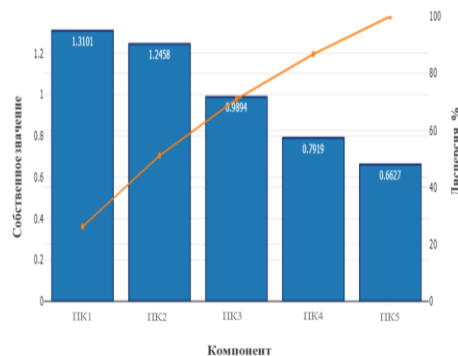
X1 – зерно киноа, X2 – мука амаранта высокобелковая, X3 – мука ржаная, X4 – мука пшеничная, X5 – стандарт альфа-токоферола

Рис. 6. Графические иллюстрации дисперсии, диодноматричный детектор
Fig.6. Graphical illustrations of dispersion, diode matrix detector



ПК1 – зерно киноа, ПК2 – мука амаранта высокобелковая, ПК3 – мука ржаная, ПК4 – мука пшеничная, ПК5 – стандарт альфа-токоферола

Рис. 7. График осыпи данных, флуориметрический детектор
Fig.7. Data scree graph, fluorimetric detector



ПК1 – зерно киноа, ПК2 – мука амаранта высокобелковая, ПК3 – мука ржаная, ПК4 – мука пшеничная, ПК5 – стандарт альфа-токоферола

Рис. 8. График осыпи данных, диодноматричный детектор
Fig.8. Data scree graph, diode matrix detector

Метод главных компонент описательный и был выполнен с использованием SAS версии 9.1 в этом исследовании для определения приоритетности или оценки образцов, содержащих токоферолы. Как видно на графиках осыпи, первые четыре основных образца показали наилучшую кластеризацию с дисперсией в интервале 23.4876-19.2449% по флуориметрическому детектору (рис. 7, табл. 2), и в интервале 26.2027-15.8385% – по диодноматричному детектору (рис. 8, табл. 3).

Таким образом, в таблицах 4, 5 сосредоточены только собственные векторы X1, X2, X3, X4, X5. Чем больше собственный вектор, тем больше информации исходная переменная вносит в основной компонент. Собственные векторы в образцах (таблицы 4-5) указывают на то, что определение может быть использовано для контроля по показателю токоферол как с использованием флуориметрического, так и диодноматричного детекторов.

Таблица 2. Таблица данных осыпи (флуориметрический детектор)

Table 2. Scree data table (fluorimetric detector)

Параметр	ПК ₁	ПК ₂	ПК ₃	ПК ₄	ПК ₅
Собственное значение	1.1744	1.1027	0.9913	0.9622	0.7694
% дисперсии	23.4876	22.0543	19.8258	19.2449	15.3873
Накопленный (%)	23.4876	45.5419	65.3677	84.6127	100.0000

Таблица 3. Таблица данных осыпи (диодноматричный детектор)

Table 3. Scree data table (diode matrix detector)

Параметр	ПК ₁	ПК ₂	ПК ₃	ПК ₄	ПК ₅
Собственное значение	1.3101	1.2458	0.9894	0.7919	0.6627
% дисперсии	26.2027	24.9153	19.7887	15.8385	13.2549
Накопленный (%)	26.2027	51.1180	70.9066	86.7451	100.0000

Таблица 4. Значения собственных векторов по данным флуориметрического детектора

Table 4. Values of the eigenvectors according to the fluorimetric detector data

X1	X2	X3	X4	X5
0.4887	-0.0112	0.5888	-0.5433	0.3453
0.6214	0.0112	-0.4289	0.416	0.5067
-0.3438	0.5851	-0.3752	-0.4403	0.4525
-0.4587	-0.6579	0.0596	0.04227	0.5928
-0.2156	0.4738	0.5701	0.5798	0.2605

Таблица 5. Значения собственных векторов по данным диодноматричного детектора

Table 5. Values of the eigenvectors according to the data of the diode matrix detector

X1	X2	X3	X4	X5
0.2846	0.6068	0.0269	0.7358	-0.0932
0.5728	-0.4488	0.0433	0.2287	0.6452
0.2843	0.6401	0.0603	-0.5896	0.3979
0.6814	-0.1438	0.2316	-0.2342	-0.6376
-0.2139	-0.0022	0.9696	0.0619	0.1013

Таблица 6. Матрицы корреляции факторов в пробах по результатам флуориметрического детектора

Table 6. Correlation matrices of factors in samples based on the results of a fluorimetric detector

Группа\Group	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5
X-1	1	0.02332	-0.07311	-0.08498	-0.03069
X-2	0.02332	1	-0.08394	-0.1202	-0.06023
X-3	-0.07311	-0.08394	1	-0.07302	0.02572
X-4	-0.08498	-0.1202	-0.07302	1	-0.05161
X-5	-0.03069	-0.06023	0.02572	-0.05161	1

Таблица 7. Матрицы корреляции факторов в пробах по результатам диодноматричного детектора

Table 7. Correlation matrices of factors in samples based on the results of a diode matrix detector

Группа\Group	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5
X-1	1	-0.03113	0.2233	0.05445	-0.02579
X-2	-0.03113	1	-0.07865	0.2867	-0.0632
X-3	0.2233	-0.07865	1	0.09413	-0.02583
X-4	0.05445	0.2867	0.09413	1	-0.0227

Исходя из матрицы корреляции факторов в пробах (таблица 6) для флуориметрического детектора хорошо прослеживается корреляция стандарта токоферола

и образца муки амаранта высокобелковой. Данный фактор делает возможным определение токоферолов как реперных компонентов в амарантовой муке.

В свою очередь, детектор с диодной матрицей обладает рядом ключевых факторов: относительная экономическая доступность, простота в эксплуатации, возможность варьировать компоненты подвижных фаз. Перечисленные факторы делают детектор с диодной матрицей востребованным в производственных и ведомственных лабораториях. Данное актуально при выполнении исследовательских работ. Тандемное использование двух детекторов способствует расширению информации об образце.

Заключение

Полученные результаты показали возможность применения обращенно- фазового варианта высокоэффективной жидкостной хроматографии для анализа токоферолов в высокобелковых образцах.

Список литературы/References

1. Tian H., Li Y.-F., Jiao G.-L., Sun W.-Y., He R.-R. Unveiling the antioxidant superiority of α -tocopherol: implications for vitamin e nomenclature and classification. *Free radical biology and medicine*, 2024; 216: 46-49. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2024.03.003>
2. Selemenev V.F., Rudakova L.V., Rudakov O.B., Bulanov N.A., Nazarova A.A. Phospholipids on the background of natural matrices. Voronezh, CPI "Scientific Book", 2020; 318 p.
3. Baldi A., Pinotti L. Lipophilic microconstituents of milk. *Bioactive components of milk*, 2008: 109-125. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-74087-4>
4. Jiang Q., Im S., Wagner J.G., Hernandez M.L., Peden D. B. Gamma-tocopherol, a major form of vitamin E in diets: Insights into antioxidant and anti-inflammatory effects, mechanisms, and roles in disease management. *Free Radical Biology and Medicine*, 2022; 178: 347-359.

Применение тандемного варианта детектирования с использованием флуориметрического и диодноматричного детекторов повышает информативность хроматографического анализа. Вместе с этим, использование диодноматричного детектирования для анализа токоферолов позволяет получать валидные качественные и количественные результаты. Предложенный вариант ВЭЖХ позволяет оценивать качественное и количественное содержание токоферолов в продуктах переработки зерновых культур с целью определения их потребительских свойств.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

<https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2021.12.012>

5. Bayne A.-C.V., Pessi J., Bird J.K., Stemmler R.T., Frerichs M., Besheer A. Vitamins as excipients in pharmaceutical products. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2025; 206: 107020. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2025.107020>
6. Matthaus B., Özcan, M. M. Fatty acid and tocopherol contents of several soybean oils. *Natural Product Research*, 2014; 28(8): 589-592. <https://doi.org/10.1016/j.mam.2017.06.004>
7. Kurtys E., Eisel U.L.M., Verkuy J.M., Broersen L.M., Dierckx R.A.J.O., de Vries E.F.J. The combination of vitamins and omega-3 fatty acids has an enhanced anti-inflammatory effect on microglia. *Neurochemistry International*, 2016; 99: 206-214. <https://doi.org/10.1016/j.neuint.2016.07.008>
8. Memon H.D., Mahesar S. A, Sirajuddin, Kara H., Sherazi S. T. H., Talpur M.Y. A review: Health benefits and physicochemical characteristics of blended vegetable oils.

- Grain and Oil. Science and Technology, 2024; 7(2): 113-123. <https://doi.org/10.1016/j.gaost.2024.05.001>
9. Masiero J. F., Barbosa E. J., Macedo L. de O., Souza de A., Yukuyama M. N., Arantes G. J., Bou-Chacra N. A. Vegetable oils in pharmaceutical and cosmetic lipid-based nanocarriers preparations. *Industrial Crops and Products*, 2021; 170: 113838. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113838>
10. Voon P. T., Ng C.M., Ng Y. T., Wong Y. J., Yap S. Y., Leong S.L., Yong X. S., Lee S.W.H. Health Effects of Various Edible Vegetable Oil: An Umbrella Review. *Advances in Nutrition*, 2024; 15 (9): 100276. <https://doi.org/10.1016/j.advnut.2024.100276>
11. Azzi A. Many tocopherols, one vitamin E. *Molecular Aspects of Medicine*, 2018; 61: 92-103. <https://doi.org/10.1016/j.mam.2017.06.004>
12. Azzi A. Tocopherols, tocotrienols and tocomonoenols: Many similar molecules but only one vitamin E. *Redox Biology*, 2019; 26: 101259. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2019.101259>
13. Avrămia I., Oroian M.-A., Oită R.-C. A review of current trends of vitamin identification and quantification by chromatography from food samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024; 131: 106244. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106244>
14. Pyka A. Analytical evaluation of visualizing reagents used to detect tocopherol and tocopherol acetate on thin layer. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2008; 32(2): 312-330. <https://doi.org/10.1080/10826070802603401>
15. Yu G., Pawar M. PEI-loaded SiO₂ as an adsorbent for separation of α -tocopherol from tocopherol homologues. *Monatsh Chem.*, 2023; 154: 65-70. <https://doi.org/10.1007/s00706-022-03001-y>
16. Lerma-García M.J., Vergara-Barberán M., Beneito-Cambra M., Simó-Alfonso E.F. Use of polymeric monolithic columns to determine tocopherol content in vegetable oils by capillary electrochromatography. Extraction, Characterization, and Functional Assessment of Bioactive Compounds. *Methods and Protocols in Food Science. Humana*, 2024: 127-135. https://doi.org/10.1007/978-1-0716-3942-9_12
17. Aresta A., Zambonin C. Determination of α -tocopherol in olive oil by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical Letters*, 2017; 50(10): 1580-1592. <https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1238922>
18. Asbbane, A., Bousaid, Z., Guillaume, D et al. Effects of physical refining process on quality and stability of argan oil (*Argania Spinosa* (L.) Skeels), *Scientific Reports*, 2024; 14: 23045. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-74466-6>
19. Pastor K., Ilić M., Kojić, J., Ačanski M., Vujić, D. Classification of cereal flour by gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) liposoluble fingerprints and automated machine learning. *Analytical Letters*. 2022; 55(14): 2220-2226. <https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2050921>
20. Hoelscher, H., Fell, E.L., Colet, R. et. al. Antioxidant activity of rosemary extract, acerola extract and a mixture of tocopherols in sausage during storage at 8 °C. *J Food Sci Technol*, 2024; 61: 69-83. <https://doi.org/10.1007/s13197-023-05815-y>
21. Barouh N, Bourlieu-Lacanal C, Figueroa-Espinoza MC, Durand E, Ville-neuve P. Tocopherols as antioxidants in lipid-based systems: The combination of chemical and physicochemical interactions determines their efficiency. *Compr Rev Food Sci Food Saf*. 2022; 21(1): 642-688. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12867>
22. Lucci, P.; Bertoz, V.; Pacetti, D.; Moret, S.; Conte, L. Effect of the Refining Process on Total Hydroxytyrosol, Tyrosol, and Tocopherol Contents of Olive Oil. *Foods* 2020; 9: 292. <https://doi.org/10.3390/foods9030292>
23. Bianchi, F., Soini, E., Ciesa, F., Bortolotti, L., Guerra, W., Robatscher, P., & Oberhuber, M. L-ascorbic acid and α -tocopherol content in apple pulp: a comparison between 24 cultivars and annual variations during three harvest seasons. *International*



Journal of Food Properties. 2020; 23(1): 1624-1638. <https://doi.org/10.1080/10942912.2020.1820515>

24. Tang X., Jiang Y., Guan J. et al. Characterization and discrimination of camellia oil varieties according to fatty acid, squalene, tocopherol, and volatile substance contents by chromatography and chemometrics. *Eur Food Res Technol*. 2024; 250: 151-165. <https://doi.org/10.1007/s00217-023-04373-z>

25. Sarvan I., Jürgensen A, Greiner M., Lindtner O. How long can you store vitamins? Stability of tocopherols and tocotrienol during different storage conditions in broccoli and blueberries. *Food Chemistry*:

X. 2024; 22: 101444. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2024.101444>

26 Czauderna M, Wojtak W, Białek M, Białek A. Optimization of high-efficient pre-column sample treatments and C18-UFLC method for selective quantification of selected chemical forms of tocopherol and tocotrienol in diverse foods. *Food Chem*. 2024; 30(437):137909. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137909>.

27 Xiangrui Li, Huan Lv, Wencan Luo, WenJia Yang, Linghong Kong, Qiujin Zhu, Lu Zeng Recent advances in detection techniques for vitamin analysis: A comprehensive review. *Food Chemistry: X*. 2025; 102226. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2025.102226>

Информация об авторах / Information about the authors

В.М. Ле – к.х.н., научный сотрудник лаборатории биотестирования природных нутрицевтиков, Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

А.Ю. Просеков – д.т.н., д.б.н., профессор кафедры бионанотехнологии, Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

О. В. Шарыкин – к. экон. н., председатель совета директоров ООО «НПХ Амарант-Агро», г. Москва, Россия

А. С. Сухих – к. фарм. н., заведующий лабораторией физико-химических исследований фармакологически активных и природных соединений, Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

V. M. Le – Candidate of Chemical Sciences, Researcher, Laboratory of biotesting of natural nutraceuticals, Kemerovo State University, Kemerovo, Russia, e-mail: ya808@yandex.ru

A.Y. Prosekov – Doctor of Technical Sciences, Doctor of Biological Sciences, Professor of the Department of Bionanotechnology, Kemerovo State University, Kemerovo, Russia, e-mail: a.prosekov@inbox.ru

O. V. Sharykin – Candidate of Economic Sciences, Board Chairman, LLC “NPKh Amarant-Agro”, Moscow, Russian Federation, e-mail: o.v.sharykin@gmail.com

A. S. Sukhikh – Candidate of Pharmaceutical Sciences, Head of the laboratory, Laboratory of "Physico-chemical research of pharmacologically active and natural compounds, Kemerovo State University, Kemerovo, Russia, e-mail: Suhik_as@list.ru

Статья поступила в редакцию 10.09.2024; одобрена после рецензирования 14.03.2025; принята к публикации 19.03.2025.

The article was submitted 10.09.2024; approved after reviewing 14.03.2025; accepted for publication 19.03.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12800

Исследование кинетики сорбции витамина В₁₂ лантан-модифицированным бентонитом

Сабухи Ильич Нифталиев¹, Надежда Яковлевна Мокшина^{2,3},
Максим Сергеевич Игумнов^{1,2✉}, Светлана Егоровна Плотникова¹,
Петр Евгеньевич Белоусов⁴, Ксения Борисовна Ким¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, mi9umnov@yandex.ru✉

²Елецкий государственный университет имени И. А. Бунина, Елец, Россия

³ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, Россия

⁴Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

Аннотация. Модификация бентонита осуществлялась насыщением раствором нитрата лантана (0.7 мг/см³), с последующим промыванием и сушкой. Для анализа сорбционных свойств использовались УФ-спектрофотометрия ($\lambda=361$ нм) и расчет статической сорбционной емкости. Кинетика адсорбции моделировалась уравнениями псевдо-первого и псевдо-второго порядка.

Модификация бентонита лантаном значительно улучшила сорбционную способность (до 0.3579 мкмоль/г) и скорость адсорбции. Кинетический анализ показал, что модель псевдо-второго порядка лучше описывает процесс адсорбции как для исходного, так и для модифицированного образцов. Хемосорбционный механизм подтверждается высокой степенью адекватности модели ($R^2 > 0.9999$). Природный бентонит продемонстрировал более низкую сорбционную емкость (0.1159 мкмоль/г) и скорость сорбции.

Цель работы: исследование кинетики сорбции витамина В₁₂ на природном и модифицированном лантаном бентоните, а также анализ механизма адсорбции. Модификация бентонита ионами лантана значительно повышает эффективность сорбции витамина В₁₂. Усовершенствованный сорбент перспективен для применения в биомедицинских и экологических процессах благодаря высокой селективности и сорбционной емкости.

Ключевые слова: сорбция, бентонит, витамин В₁₂, кинетика, лантан.

Для цитирования: Нифталиев С.И., Мокшина Н.Я., Игумнов М.С., Плотникова С.Е., Белоусов П.Е., Ким К.Б. Исследование кинетики сорбции витамина В₁₂ лантан-модифицированным бентонитом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 1. С. 122-130. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12800>

Original article

Investigation of the kinetics of vitamin В₁₂ sorption by lanthanum-modified bentonite

Sabukhi I. Niftaliev¹, Nadezhda Ya. Mokshina^{2,3}, Maxim S. Igumnov^{1,2✉},
Svetlana E. Plotnikova¹, Peter E. Belousov⁴, Kseniya B. Kim¹

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, mi9umnov@yandex.ru✉

²Yelets State University named after I.A. Bunin, Yelets, Russian Federation

³Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin Air Force Academy», Voronezh, Russian Federation



⁴Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Abstract. Methods: Bentonite was modified using a lanthanum nitrate solution (0.7 mg/cm³), followed by washing and drying. Sorption characteristics were studied using UV spectrophotometry ($\lambda = 361$ nm) and static sorption capacity calculations. Sorption kinetics were modeled using pseudo-first-order and pseudo-second-order equations.

Results: Lanthanum modification significantly enhanced the sorption capacity (up to 0.3579 $\mu\text{mol/g}$) and adsorption rate. Kinetic analysis indicated that the pseudo-second-order model accurately describes the adsorption process for both natural and modified samples. The chemisorption mechanism was supported by a high model adequacy ($R^2 > 0.9999$). Natural bentonite exhibited lower sorption capacity (0.1159 $\mu\text{mol/g}$) and adsorption rates. Purpose: To investigate the kinetics of vitamin B₁₂ sorption on natural and lanthanum-modified bentonite and analyze the adsorption mechanism.

Conclusions: Lanthanum modification substantially improves the sorption efficiency of bentonite for vitamin B₁₂. The enhanced sorbent is promising for biomedical and environmental applications due to its high selectivity and sorption capacity.

Keywords: sorption, bentonite, vitamin B₁₂, kinetics, lanthanum.

For citation: Niftaliev S.I., Mokshina N.Ya., Igumnov M.S., Plotnikova S.E., Belousov P.E., Kim K.B.. Investigation of the kinetics of vitamin B₁₂ sorption by lanthanum-modified bentonite. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(1): 122-130. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12800>

Введение

Витамин В₁₂ (цианокобаламин) – водорастворимый витамин, незаменимый для нормального функционирования нервной системы, кроветворения и синтеза ДНК, участвует во многих физиологических процессах, включая формирование и развитие миелиновой оболочки, созревание эритроцитов и синтез нуклеиновых кислот [1-6]. Дефицит В₁₂ может привести к нарушению кроветворения и неврологическим расстройствам [7].

В настоящее время кобаламин производится путем ферментации с использованием различных микроорганизмов. Некоторые штаммы позволяют получать содержание целевого продукта до 56 мг на литр, что в несколько раз меньше товарных концентраций. В связи с этим возникают потребности в эффективных методах выделения и концентрирования витамина из биологических жидкостей и промышленных растворов, особенно в фармацевтической промышленности и при очистке сточных вод.

Наиболее распространенными промышленными методами концентрирования содержания цианокобаламина в объектах анализа являются экстракционные и сорбционные процессы [8, 9]. Так, для

сорбции витамина В₁₂ применяются различные адсорбенты, включая активированный уголь и синтетические смолы [9, 10]. Однако высокая стоимость одних и ограниченная сорбционная емкость других стимулируют поиски более доступных материалов, способных к эффективному захвату молекул цианокобаламина.

В качестве высокоэффективных сорбентов в ряде работ предлагается использовать природные минералы и глины [11-13]. Значительный интерес представляет бентонит – природная глинистая порода, состоящая из минералов группы смектита. Подобные минералы обладают уникальной слоистой структурой с высокой величиной удельной поверхности и потенциалом сорбции благодаря способности к ионному обмену [14, 15]. Эти свойства делают бентонит пригодным для удержания крупных органических молекул, таких, как витамин В₁₂.

Природный бентонит часто требует модификации для улучшения его сорбционных характеристик, в частности, проведения кислотной активации, термической обработки и ионообменного насыщения, позволяющих увеличивать пористость и количество активных центров сорбции [14, 16-18]. Модификация бентонита редкоземельными элементами, такими как

лантан, представляется весьма перспективным методом. Введение ионов лантана в межслоевые пространства бентонита приводит к замене исходных металлоидных ионов на ионы лантана, что, в свою очередь, вызывает изменения межполоскостного расстояния в смектите и сорбционных механизмов [19-20]. В результате улучшаются его адсорбционные свойства, позволяя более эффективно взаимодействовать с различными адсорбатами, включая крупные органические молекулы [21].

Цель работы – исследование кинетических закономерностей и механизма сорбции витамина В₁₂ на модифицированном лантаном бентоните.

Экспериментальная часть

Витамин В₁₂ представляет собой тетрапиррольный комплекс с атомом кобальта в центре, в естественной среде встречается в виде дезоксиаденозилкобаламина и метилкобаламина. Обе формы крайне нестабильны в присутствии света, а стабильной формой витамина В₁₂, которая не встречается в природе, является цианокобаламин [22, 23]. Для проведения исследований использовали природный бентонит месторождения 10-й Хутор, респ. Хакасия. Образец бентонитовой глины предварительно высушивали при температуре 105±5°C в течение нескольких часов до постоянной массы и отделяли целевую фракцию глины ситовым методом с диаметром частиц менее 0.125 мм [24].

Модификация бентонита осуществлялась с применением раствора La(NO₃)₃ с концентрацией 0.7 мг/см³. В раствор нитрата лантана добавляли подготовленную навеску бентонита в соотношении твердой и жидкой фаз 1:100, затем смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 60 мин. Модифицированный бентонит промывали дистиллированной водой до удаления остатков реагента и сушили при 105°C до постоянной массы.

В соответствии с методикой [25-27] проведена серия экспериментов, направленных на последовательное выщелачивание (десорбцию) бентонита, с целью определения формы нахождения лантана в его структурной матрице. Исходный образец бентонита массой 5 г подвергался поочередно обработке дистиллированной водой, растворами хлорида магния (1 моль/дм³) и соляной кислоты (10 моль/дм³). Все этапы эксперимента осуществлялись в течение 2 часов.

На первом этапе выщелачивания проводилось промывание бентонита дистиллированной водой, что обеспечивало извлечение слабосвязанных форм лантана, адсорбированных на поверхности минералов, а также находящихся в виде растворимых солей. Вторым этапом заключался в замещении катионов, которые были сорбированы по механизму ионного обмена. На третьем этапе исследовался остаток после обработки кислотой, что позволяло извлекать прочносвязанные соединения лантана, включая формы, находящиеся в кристаллических решетках глинистых минералов.

После завершения всех этапов десорбции оставшийся нерастворимый остаток подвергался дополнительному анализу с целью детектирования содержания в нем металлов и металлоидов, относящихся к не извлекаемым формам. Определение лантана после каждой стадии десорбции проводилось на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой EXPEC 6500, количественное его содержание в нерастворимом остатке контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) на спектрометре последовательного действия Axios Advanced производства компании PANalytical (Нидерланды).

Для определения сорбционных характеристик бентонитовой глины навеску минерала (0.5 г) помещали в модельный раствор витамина В₁₂ с концентрацией 5 мкг/см³. Контакт сорбента с раствором продолжался до установления равновесия

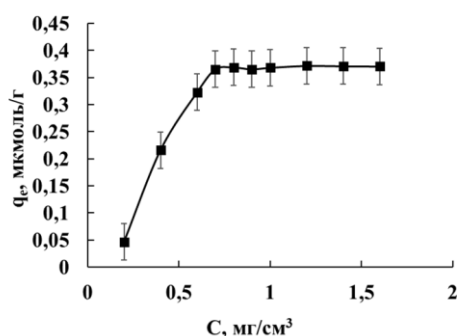


Рис. 1. Зависимость адсорбции от концентрации ионов лантана при солевой обработке
Fig. 1. Dependence of adsorption on the concentration of lanthanum ions during salt treatment

в течение одного часа. Серия экспериментов проводилась при постоянном pH = 6.5 и соотношении сорбента и раствора 1:100. Смеси постоянно перемешивали при температуре 25°C для достижения равновесного состояния.

Остаточную концентрацию витамина B₁₂ в растворе определяли методом УФ-спектрофотометрии при длине волны 361 нм (спектрофотометр Unico 2100). Статическую сорбционную емкость (q_e) рассчитывали по формуле (1):

$$q_e = \frac{C_0 - C}{m} V \quad (1)$$

где q_e – статическая адсорбционная емкость, мкмоль/г; C₀ – исходная концентрация цианокобаламина, мкмоль/см³; C – равновесная концентрация цианокобаламина, мкмоль/см³; V – объем раствора витамина, см³; m – масса глины, г.

Оценка сорбционных характеристик проведена с применением модели кинетики псевдо-первого (2) и псевдо-второго (3) порядков по формулам:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

где q_t – количество адсорбированного вещества на единицу массы сорбента в момент времени t (мкмоль/г), k₁ – константа скорости первого порядка (мин⁻¹), k₂ – константа скорости второго порядка (г/мкмоль·мин), t – время (мин).

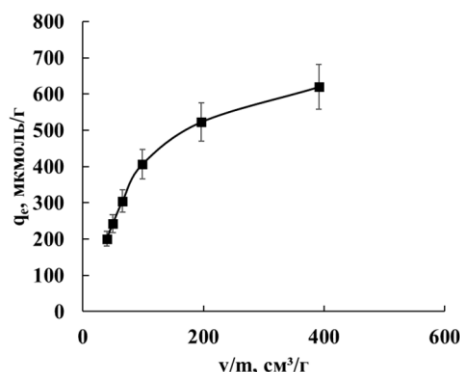


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости витамина B₁₂ от соотношения фаз.
Fig. 2. Dependence of the sorption capacity of vitamin B₁₂ on the phase ratio.

Обсуждение результатов

Изучено влияние концентрации ионов лантана в диапазоне от 0.2 до 1.6 мг/см³ на величину статической адсорбционной емкости бентонитовой глины (рис. 1). С увеличением содержания La³⁺ повышается и величина адсорбции. Максимальная величина сорбции аналита (0.368 мкмоль/г) достигается при концентрации ионов лантана 0.7 мг/см³, дальнейшее ее увеличение, практически, не оказывает влияния на величину сорбции витамина и не является целесообразным.

Влияние соотношения объема сорбируемого раствора цианокобаламина (v) и твердой фазы полученного сорбента (m) на сорбционную емкость приведено на рис. 2. Снижение эффективности сорбции наблюдается только при превышении этого соотношения более чем 1 к 100, поэтому дальнейшие эксперименты проведены при таком соотношении и концентрации раствора лантана при солевой обработке 0.7 мг/см³.

Результаты по десорбции (рис. 3) показали, что 73.01 % лантана находится в прочносвязанной форме, 12.98 % – в ионообменной, 14.00 % – в остаточной

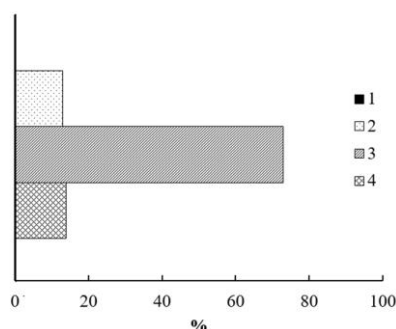


Рис. 3. Распределение различных форм лантана в образце: 1 – слабосвязанная, 2 – ионообменная, 3 – прочносвязанная, 4 – остаточная

Fig. 3. Distribution of various forms of lanthanum in the sample: 1 – weakly bound, 2 – ion-exchange, 3 – strongly bound, 4 – residual

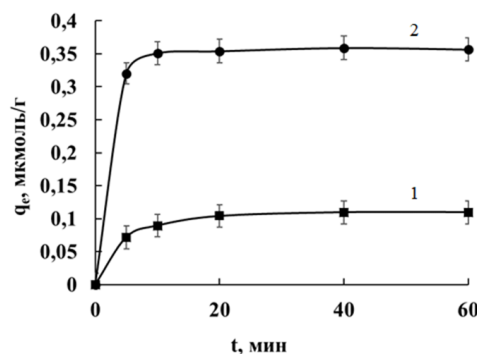


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции витамина В₁₂ на бентоните до (1) и после (2) солевой обработки

Fig. 4. Kinetic curves of vitamin B₁₂ sorption on bentonite before (1) and after (2) salt treatment

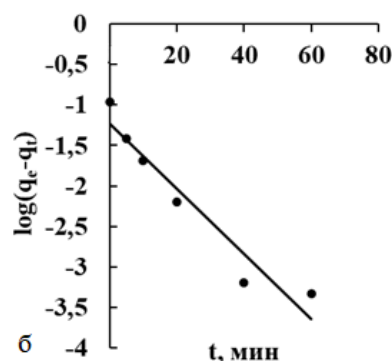
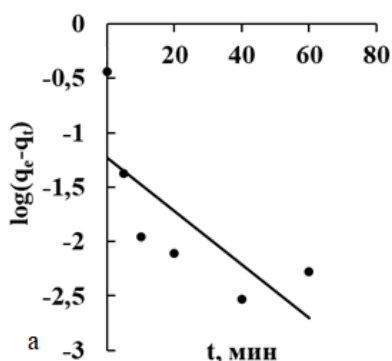


Рис. 5. Модели псевдо-первого порядка для кинетики сорбции обработанного (а) и исходного (б) бентонита.

Fig. 5. Pseudo-first-order models for the sorption kinetics of treated (a) and initial (b) bentonite.

форме и только 0.01% – в слабосвязанной. Полученные значения подтверждают модификацию бентонита лантаном, и то, что лантан находится в межслое смектита, что согласуется с литературными данными [28-30].

Исследование кинетики сорбции витамина В₁₂ показало, что лантаномодифицированный бентонит достигает сорбционного равновесия в два раза быстрее, чем необработанный образец (рис. 4). Это позволяет предположить химическое взаимодействие между сорбентом и молекулами витамина В₁₂, что способствует ускорению процесса адсорбции.

Полученные результаты кинетики сорбции витамина В₁₂ показали различия

в поведении исходного и модифицированного лантаном образцов бентонита. Для описания сорбционного процесса протестированы модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка (рисунки 5, 6). Результаты расчета кинетических кривых сорбции образцов бентонита до и после солевой обработки в координатах моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков представлены в таблице 1.

Для обработанного бентонита модель псевдо-первого порядка неадекватно описывает экспериментальные данные, что подтверждается низким коэффициентом детерминации ($R^2=0.5568$). Такое несоответствие указывает на то, что процесс сорбции, очевидно, не подчиняется

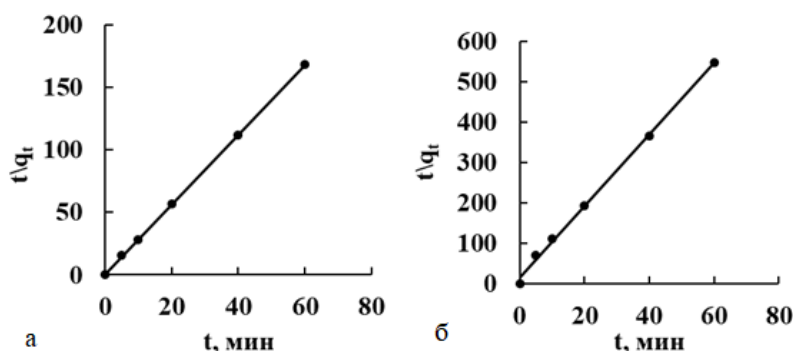


Рис. 6. Модели псевдо-второго порядка для кинетики сорбции обработанного (а) и исходного (б) образца бентонита.

Fig. 6. Pseudo-second-order models for the sorption kinetics of the treated (a) and initial (b) bentonite samples.

Таблица 1. Результаты расчетов кинетических кривых для обработанного и исходного бентонита.

Table 1. Results of calculations of kinetic curves for treated and initial bentonite.

Модель кинетики	Образец	Уравнение аппроксимации	q_e , (мкмоль/г)	K_1 (мин ⁻¹)	R^2
Псевдо-первый порядок	исходный	$y = -0.0401x - 1.228$	0.1102	0.0965	0.9284
	обработанный	$y = -0.0245x - 1.2291$	0.3550	0.2263	0.5568
Псевдо-второй порядок	исходный	$y = 8.8701x + 15.121$	0.1159	2.7355	0.9999
	обработанный	$y = 2.7858x + 0.6893$	0.3579	48.7834	0.9981

простым кинетическим закономерностям из-за сложного механизма, который включает химические взаимодействия между сорбатом и активными центрами, усиленными La^{3+} . Модель псевдо-первого порядка для исходного образца бентонита также показала неудовлетворительные результаты ($R^2=0.9284$). Коэффициент R^2 хотя и выше, чем у модифицированного образца, все же указывает на наличие более сложного механизма сорбции, который не полностью описывается данной моделью (рис. 5).

Модель псевдо-второго порядка продемонстрировала значительно лучшее соответствие экспериментальным данным обоих образцов. Для обработанного лантаном бентонита величина $R^2=0.9999$, что свидетельствует о высоком уровне адекватности модели (рис. 6). Это предполагает, что процесс сорбции в данном слу-

чае контролируется химическим взаимодействием, которое, вероятно, усиливается за счет La^{3+} , замещающих исходные катионы и образующих прочные связи с молекулами витамина B_{12} .

Для исходного образца бентонита также получена высокая степень соответствия модели псевдо-второго порядка ($R^2=0.9980$), следовательно, сорбция протекает по механизму хемосорбции, однако скорость процесса несколько ниже по сравнению с обработанным образцом.

Результаты сорбции витамина B_{12} на модифицированном лантаном бентоните показали, что модификация способствует повышению сорбционной емкости и скорости адсорбции. Высокие значения коэффициента детерминации для модели псевдо-второго порядка могут свидетельствовать о хемосорбционном характере процесса. Согласно [31, 32], в начале, адсорбция витамина B_{12} происходит за счет

образования катионных мостиков на боковых поверхностях смектита, а также, частично, в межслойном пространстве.

Заключение

Проведена сравнительная оценка сорбционных характеристик исходного и модифицированного лантаном бентонита в отношении адсорбции витамина В₁₂ и установлено, что модификация бентонита ионами лантана приводит к значительному улучшению сорбционных свойств природного глинистого минерала. Модифицированный лантаном бентонит показал более высокую сорбционную способность и емкость, что подтверждено высоким коэффициентом детерминации данных, обработанных с применением модели псевдо-второго порядка. Предположительно, адсорбция витамина В₁₂ происходит как на боковых поверхностях смектита, так и, частично, в межслойном пространстве.

Список литературы/References

1. Lupașcu T., Petuhov O., Țîmbaliuc N., Cibotaru S., Rotaru A. Adsorption Capacity of Vitamin B₁₂ and Creatinine on Highly-Mesoporous Activated Carbons Obtained from Lignocellulosic Raw Materials. *Molecules*. 2020; 25: 3095. <https://doi.org/10.3390/molecules25133095>
2. Keith ó Proinsias, Giedyk M., Gryko D. Vitamin B₁₂: Chemical Modifications. *Chem. Soc. Rev.* 2013; 42: 6605-6619. <https://doi.org/10.1039/C3CS60062A>
3. Pardo-Cabello A., Manzano-Gamero V., Puche-Cañas E. Vitamin B₁₂: For More Than Just the Treatment of Megaloblastic Anemia? *Revista Clínica Española*. 2023; 223(2): 114-119. <https://doi.org/10.1016/j.rceng.2022.11.004>
4. Fedosov S.N., Nexø E., Heegaard C.W. Kinetics of Cellular Cobalamin Uptake and Conversion: Comparison of Aquo/Hydroxocobalamin to Cyanocobalamin. *Nutrients*. 2024; 16(3): 378. <https://doi.org/10.3390/nu16030378>
5. Fidaleo M., Tacconi S., Sbarigia C., Passeri D., Rossi M., Tata A.M., Dini L. Current Nanocarrier Strategies Improve Vitamin B₁₂ Pharmacokinetics, Ameliorate Patients' Lives,

На основании проведенных исследований можно заключить, что лантан-модифицированный бентонит является перспективным сорбентом для адсорбции витамина В₁₂ и других биомолекул благодаря улучшенным сорбционным характеристикам и высокой селективности. Применение редкоземельных элементов позволяет улучшить свойства природных сорбентов и открывает новые возможности для их применения в биомедицинских и экологических процессах очистки и выделения ценных соединений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

and Reduce Costs. *Nanomaterials*. 2021; 11(3): 743. <https://doi.org/10.3390/nano11030743>

6. Ni X., Li Z., Wang Y. Adsorption Characteristics of Anionic Surfactant Sodium Dodecylbenzene Sulfonate on the Surface of Montmorillonite Minerals. *Frontiers in Chemistry*. 2018; 6: Article 390. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00390>
7. Yamini Y., Tahmasebi E., Ranjbar L. Magnetic Nanoparticle-Based Solid-Phase Extraction of Vitamin B₁₂ from Pharmaceutical Formulations. *Biological Trace Element Research*. 2011; 147(1-3): 378-385. <https://doi.org/10.1007/s12011-011-9299-z>
8. Zykov A.V., Korenman Y.I., Mokshina N.Y. Extraction Separation of B-Group Vitamins Using Synthetic Water-Soluble Polymers. *Analytics and Control*. 2011; 15(1): 96-101 (In Russ.).
9. Separation and Purification of Vitamin B₁₂. Available at: <https://www.seplite.com/separation-and-purification-of-vitamin-b12/> (accessed 20 November 2024).
10. Flieger J., Žuk N., Pasieczna-Patkowska S., Flieger M., Panek R., Klepka T., Franus W. Optimization of Cyanocobalamin (Vitamin B₁₂) Sorption onto Mesoporous Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Molecules*. 2024;



- 29(9): 2094. <https://doi.org/10.3390/molecules29092094>
11. Belousov P., Rumyantseva A., Kim K., Pokidko B., Milyutin V., Izosimova Y., Tyupina E. The Use of Natural Filtration Sorbents to Solve the Safety Problems of Industrial Pollution Facilities. *Reliability: Theory & Applications*. 2023; 18(SI5(75)): 582-587. <https://doi.org/10.24412/1932-2321-2023-575-582-587>
12. Niftaliev S., Peregudov Y., Mokshina N., Mejri R., Saranov I. Effect of Thermal Activation of Glaucanite on Its Moisture and Oil Absorption Capacity. *Ecology and Industry of Russia*. 2019; 23(7): 42-47 (In Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-7-42-47>
13. Peregudov Y.S., Mejri R., Gorbunova E.M., Niftaliev S.I. Glaucanite-Based Sorbents for Skimming Oil and Oil Products. *Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(2): 257-265. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2852>
14. Yaghoobi-Rahni S., Rezaei B., Mirghafari N. Bentonite Surface Modification and Characterization for High Selective Phosphate Adsorption from Aqueous Media and Its Application for Wastewater Treatments. *Journal of Water Reuse and Desalination*. 2017; 7(2): 175-186. <https://doi.org/10.2166/wrd.2016.212>
15. Javed I., Al-Sabahi J.N., Nadeem F., Jilani M.I. Adsorption of Dyes Through Bentonite and Zeolite-Based Composite Materials – A Comprehensive Review. *IJCBS*. 2018; 13: 58-69.
16. Krupskaya V., Zakusin S., Tyupina E., Dorzhieva O., Zhukhlistov A., Belousov P., Timofeeva M. Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions. *Mineral*. 2017; 7: 49. <https://doi.org/10.3390/min7040049>
17. Krupskaya V., Novikova L., Tyupina E., Belousov P., Dorzhieva O., Zakusin S., Kim K., Roessner F., Badetti E., Brunelli A., Belchinskaya L. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites. *Appl. Clay Sci*. 2019; 172: 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.02.001>
18. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A., Dorzhieva O.V., Chernov M.S., Bychkova Y.V. Transformation of the montmorillonite structure and its adsorption properties due to the thermochemical treatment. *Geohimia*. 2019; 64(3): 300-319. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0016-7525643300-319>
19. Ren W.-X., Chen H.-B. Finite Element Model Updating in Structural Dynamics Using Response Surface Method. *Engineering Structures*. 2010; 32(8): 2455-2465. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2010.04.019>
20. Kuroki V., Bosco G.E., Fadini P.S., Mozeto A.A., Cestari A.R., Carvalho W.A. Use of La(III)-Modified Bentonite for Effective Phosphate Removal from Aqueous Media. *Journal of Hazardous Materials*. 2014; 274: 124-131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.023>
21. Fu C., Zuo Y., Li Y., Li B., Liu C., Liu D., Fu Y., Yin Y. Fabrication of Lanthanum/Chitosan Co-Modified Bentonite and Phosphorus Removal Mechanism from Low-Concentration Landscape Water. *Water Science and Technology*. 2022; 86(5): 1017-1033. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.251>
22. Rucker R.B., Suttie J.W., McCormick D.B., Machlin L.J. Handbook of Vitamins. 3rd ed., New York, 2001, 616 p.
23. Raux E., Schubert H.L., Warren M.J. Biosynthesis of Cobalamin (Vitamin B12): A Bacterial Conundrum. *Cellular and Molecular Life Sciences*. 2000; 57(13-14): 1880-1893. <https://doi.org/10.1007/PL00000670>
24. GOST 21216-2014. Sy`r`e glinistoe. Metody` ispy`tanij : mezhgosudarstvenny`j standart : data vvedeniya 2015-07-01 / Mezhhgosudarstvenny`j sovet po standartizacii, metrologii i sertifikacii. – Izd. oficial`noe. – Moskva : Standartinform, 2015. – 43 p. (In Russ.)
25. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*. 1979; 51(7): 844-851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
26. Andryushchenko N.D., Safonov A.V., Babich T.L., et al. Sorption Characteristics of Filter Barrier Materials in Upper Aquifers Contaminated with Radionuclides. *Radiochemistry*. 2017; 59(4): 361-370 (In Russ.)
27. Kailachakov P.E., Doynikova O.A., Belousov P.E., Vikentyev I.V. A Unique Rhenium Deposit in Carboniferous Coal-Bearing Sands of the Russian Platform. Report 2. Mineralogy of Ores. *Lithology and Mineral Resources*. 2020; 4: 337-370 (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0024497X20040023>
28. Tian S., Jiang P., Ning P., Su Y. Enhanced Adsorption Removal of Phosphate from

Water by Mixed Lanthanum/Aluminum Pillared Montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*. 2009; 151(1-3): 141-148. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.006>

29. Zhang Y., Zhou F., Wang W., Guo H., Liu M., Zhu H., Sun H. Recyclable Adsorbents Based on Fe₃O₄ Nanoparticles on Lanthanum-Modified Montmorillonite for the Efficient Phosphate Removal. *IET Nanobiotechnology*. 2020; 14(6): 527-536. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2020.0012>

30. Wu M., Zhao M., Li X., Liang J., Xue Y. Montmorillonite-Modified Stabilizing SA/CMC Gel Spheres Cross-Linked by Lanthanum for Tetracycline Hydrochloride Removal. *Journal of*

Water Process Engineering. 2023; 56: 104563. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104563>

31. Akbari Alavijeh M., Nasiri Sarvi M., Ramazani Afarani Z. Properties of Adsorption of Vitamin B12 on Nanoclay as a Versatile Carrier. *Food Chemistry*. 2017; 219: 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.140>

32. Ramazani Afarani Z., Nasiri Sarvi M., Akbari Alavijeh M. Modification of Montmorillonite Nanolayers as a pH-Responsive Carrier of Biomolecules: Delivery of Vitamin B12. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018; 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.01.002>

Информация об авторах / Information about the authors

С.И. Нифталиев – заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии, д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Н.Я. Мокшина – профессор кафедры химико-биологических дисциплин и фармакологии, д.х.н., Елецкий государственный университет имени И.А. Бунина, Елец; профессор кафедры физики и химии ВУНЦ «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, Россия

М.С. Игумнов – аспирант кафедры химико-биологических дисциплин и фармакологии, Елецкий государственный университет имени И.А. Бунина, Елец, ассистент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

С.Е. Плотникова – доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, к.х.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

П.Е. Белоусов – к.г.-м.н., с.н.с., Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

К.Б. Ким – доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, к.х.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

S.I. Niftaliev – prof., grand Ph.D. (chemistry), head of the department of inorganic chemistry and chemical technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: niftaliev@gmail.com

N.Ya. Mokshina – prof., grand Ph.D. (chemistry), department of chemical-biological disciplines and pharmacology, Bunin Yelets State University, Yelets; prof., Department of Physics and Chemistry of Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin Air Force Academy», Voronezh, Russian Federation e-mail: moksnad@mail.ru

M.S. Igumnov – the postgraduate student, department of chemical-biological disciplines and pharmacology, Bunin Yelets State University, Yelets; assistant, department of inorganic chemistry and chemical technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: mi9umnov@yandex.ru

S.E. Plotnikova – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of inorganic chemistry and chemical technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: burkovasweta@yandex.ru

P.E. Belousov – Ph.D., Senior Researcher, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russian Federation, e-mail: pitbl@mail.ru

K.B. Kim – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of inorganic chemistry and chemical technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: kmkсениya@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 05.12.2024; одобрена после рецензирования 14.03.2025; принята к публикации 19.03.2025.

The article was submitted 05.12.2024; approved after reviewing 14.03.2025; accepted for publication 19.03.2025.

Цена свободная

*Подписка по каталогу «Почта России»,
подписной индекс ПН132*

*При перепечатке и цитировании
ссылка на «Сорбционные и хроматографические процессы»
обязательна*

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы статей, опубликованных в данном журнале, декларируют отсутствие явных
и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией их статей*

Подписано в печать 31.03.2025. Формат 60×84 1/8

Дата выхода в свет 15.04.2025

Усл. печ. л. 15,58. Тираж 50 экз. Заказ 69

Отпечатано в типографии ООО ИПЦ «Научная книга»

394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 11/5

Тел.: +7 (473) 229-32-87

<http://www.n-kniga.ru> E-mail: nautyp@yandex.ru

6+